

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

ANNALES
DE CHIMIE

QD

1

A716

SER. 13

v. 3

1958

PER

X

TREIZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELEPINE et P. LEBEAU

TOME 3

— 1958 —

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SÉPARATION DES HALOGÉNATES PAR LES ÉCHANGEURS D'IONS (*)

Par Mme MARTHE KIKINDAI-CASSEL

INTRODUCTION

Les travaux sur les résines échangeuses d'ions se sont surtout développés depuis une quinzaine d'années, après que la séparation des terres rares en eut montré l'intérêt. On s'est alors efforcé de préparer de nouveaux échangeurs aux propriétés physiques ou chimiques mieux adaptées à la résolution de certains problèmes, tandis que de nouvelles applications étaient trouvées et que l'étude des propriétés physico-chimiques des résines était entreprise : l'échange ionique étant en effet appelé à être utilisé comme un procédé chimique courant analogue à la distillation, à l'extraction par solvants, etc.

Notre étude s'est limitée à celle du comportement d'ions à propriétés assez voisines : tels les ions halogénés, vis-à-vis d'un échangeur d'anions, fortement basique, récemment préparé industriellement. Ce travail porte sur l'échange lui-même et sur les possibilités de séparation des ions par chromatographie.

PREMIÈRE PARTIE

Le phénomène d'échange ionique est étudié depuis longtemps ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, et les recherches concernant son application dans différents domaines (adoucissement des eaux, etc.) ont abouti à la préparation

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 14 février 1956 devant la Commission d'examen.

(¹) H. E. PATTEN et WAGGAMAN, *U. S. Dept. Agr. Bur. of Soils Bull.*, 1908, 52.

(²) J. T. WAY, *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 1850, **11**, 313 ; 1852, **13**, 123 ; H. S. THOMPSON, *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 1850, **11**, 68.

(³) E. EICHORN, *Landw. Jahrb.*, 1875, **4**, 1.

(⁴) R. GANS, *Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt*, 1905, **26**, 179 ; 1906, **27**, 63.

(⁵) G. WIEGNER, *J. Landw.*, 1912, **60**, 111 ; 1912, **60**, 197.

Ann. de Chim., 13^e série, t. 3 (Janvier-Février 1958).

Publication périodique bimestrielle.

d'échangeurs synthétiques ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, en particulier à celle de résines échangeuses de cations ou d'anions ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾.

Ces résines conservent les propriétés électrochimiques des groupes responsables de l'échange, et présentent en état acide ou basique, en suspension dans l'eau, un pH caractéristique.

pH dans l'eau de différentes résines : Amberlite IR 105 (phénol méthylène sulfonique) : 4 ; Amberlite IR 120 (nucléaire sulfonique) : 4,9 ; Résine phénolique : 6 ; Amberlite IRC 50 (carboxylique) : 4 ; Duolite : 3,3 ; Wofatit : 3,15 ; Dowex 50 (dans NaCl 0,1 N) : 2 ; Amberlite IR 4B : 7,5 ; Amberlite IR 400 : 9,8 ; Wofatit M : 7,12 ; Dowex 2 : 10 ; Dowex 1 : 10,2.

Études préliminaires. — Au cours de nos travaux sur le comportement de certains ions halogénés envers les échangeurs, nous avons employé, outre des résines échangeuses d'anions fortement basiques, des résines échangeuses de cations de type sulfoné, et des résines échangeuses d'anions « base faible ».

Ces résines fournies par les laboratoires industriels sont de composition et de structure reproductibles et permettent une étude de base.

Les échangeurs de cations employés sont les résines sulfonées *Wofatit K* et *Duolite* ⁽¹³⁾, ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ; les échangeurs d'anions sont l'*Amberlite IR 4B* polyaminée et faiblement basique, la *Dowex 2* polystyrène copolymérisé avec du divinylbenzène, dont la basicité est due à des groupements ammonium quaternaires ⁽¹⁶⁾.

Capacité d'une résine échangeuse d'ions. — Nous désignerons toujours par capacité, la *capacité totale d'échange* : c'est-à-dire le nombre d'équivalents correspondant à la totalité des groupes d'échange présents par unité de masse d'échangeur sec.

Pour déterminer cette capacité nous avons deux procédés : l'un utilisant la *méthode dynamique* sur colonne d'échangeur, l'autre la *méthode des équilibres* et qui aboutit à la *titration de la résine* :

⁽⁶⁾ O. LIEBNECHT, U. S. Patent 2 191 063, 1912.

⁽⁷⁾ P. SMIT, U. S. Patent 2 191 063.

⁽⁸⁾ B. A. ADAMS et E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1935, **54**, 1T.

⁽⁹⁾ G. F. d'ADELIO, U. S. Patent 2 366 007, 1945.

⁽¹⁰⁾ D. K. HALE et D. REICHENBERG, *Dis. Far. Soc.*, 1949, **7**, 79.

⁽¹¹⁾ J. I. BREGMAN et MURATA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1867.

⁽¹²⁾ H. P. GREGOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1293.

⁽¹³⁾ L. WIKLANDER, *Kgl. Lant. Hogskol Ann.*, 1946, **14**, 1.

⁽¹⁴⁾ R. KUNIN et R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, Wiley, 1951, 58.

⁽¹⁵⁾ W. C. BAUMAN, *Ion Exchange*, Academic Press, 1949, 48.

⁽¹⁶⁾ G. E. BOYD, *Annual Review of Phys. Chem.*, 1951, 309.

procédé qui donne non seulement la capacité de la résine, mais qui renseigne aussi sur la force des groupes ionogènes responsables de l'échange:

A. MÉTHODE DYNAMIQUE. — *Principe.* — On utilise une « colonne » de résine : tube de verre, portant dans sa partie inférieure soit un disque de verre fritté, soit un tampon de laine de verre, et rempli d'un poids donné d'une résine saturée d'un ion choisi. Il s'agira de déplacer l'ion échangeable A fixé sur la résine, par un autre ion de même nature B, en faisant passer une solution d'un sel de B sur la colonne, chromatographiquement. On détermine la totalité des ions B disparus de la solution ; on en déduit le montant ionique maximum échangeable par gramme de résine sèche. La difficulté d'une telle méthode réside dans le fait que le déplacement des ions les uns par les autres ne se fait que progressivement et qu'il est parfois très long.

En principe le choix de l'ion A devrait être sans importance et il en est ainsi pour les résines dont les groupes ionogènes sont forts : sulfoniques pour les échangeurs de cations, ammonium quaternaires pour les échangeurs d'anions. Il n'en serait plus de même pour les résines à groupes phénoliques, carboxyliques, d'une part, celles à groupes aminés primaires, secondaires ou tertiaires d'autre part, du fait de leur faible dissociation.

Nous avons déterminé la capacité de la Dowex 2 par ce procédé : sur la résine en état basique une solution d'iodate de potassium est versée goutte à goutte jusqu'à cessation de toute trace de potasse dans l'effluent. La solution est recueillie par fractions et titrée en iodate restant. La totalité de l'iodate fixée est finalement de 2,16 milliéquivalents par gramme de résine sèche.

B. MÉTHODE DES ÉQUILIBRES : TITRATION DE LA RÉSINE. — *Préliminaires.* — Toute résine échangeuse de cations peut être amenée en état acide, et toute résine échangeuse d'anions peut être amenée en état basique par le traitement approprié dit de « régénération ».

Nous avons utilisé pour régénérer nos résines alternativement des solutions de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique ou de soude à 5 p. 100 et en quantités plusieurs fois excédentaires vis-à-vis de la capacité de la résine. Après régénération la résine est lavée à l'eau bidistillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Principe de la méthode des équilibres. — La titration d'une résine échangeuse d'ions se fait comme dans le cas d'un acide ou d'une base usuels, en versant un volume convenable d'une base ou d'un acide titrés dans un poids connu de résine antagoniste : le nombre d'équivalents grammes de la base ou de l'acide que peut retenir la résine se déduit du volume utilisé.

Une résine finement pulvérisée mise dans l'eau de façon qu'elle y soit en suspension, présente un pH caractéristique. Ce pH évolue au cours de la neutralisation de la résine comme dans une titration ordinaire. On peut donc en suivre l'évolution par des méthodes potentiométriques. La seule difficulté par rapport au procédé de titrimétrie habituel est qu'un certain temps, variable suivant l'échangeur, est nécessaire pour

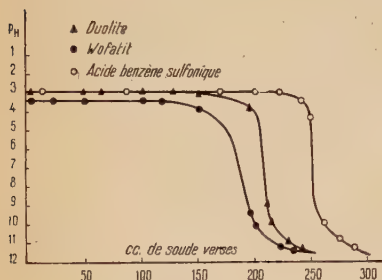


Fig. 1.

1) Pour les échangeurs de cations Duolite C et Wofatit K (gros-seur 1,0-0,5 mm) nous retrouvons les courbes caractéristiques de neutralisation d'un acide fort par une base forte, résultats comparables à celui que donne l'acide benzène sulfonique (fig. 1).

2) Pour les échangeurs d'anions Amberlite IR 4B et Dowex 2 les courbes sont d'allures différentes : l'Amberlite base faible a fixé à pH 2 : 6,2 milliéquivalents d'acide par gramme de résine, la capacité totale n'est pas atteinte (capacité théorique déterminée à partir de la teneur en azote 10,1 me/g ⁽¹⁷⁾). Les courbes effectuées avec des résines de grosseurs différentes mettent en évidence le rôle joué par la surface, et l'influence de la facilité de pénétration dans les grains. La Dowex 2 présente plusieurs basicités (chutes de pH : 11-8,5 ; 8,5-6,5 ; 6,5-2,5) ; la totalité des groupes neutralisés correspond à 2,30 milliéquivalents d'acide par gramme de résine sèche (fig. 2).

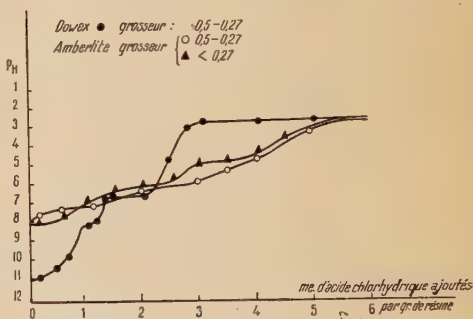


Fig. 2.

⁽¹⁷⁾ R. KUNIN et R. J. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2874.

En conclusion : avant d'entreprendre tout travail mettant en jeu des échangeurs d'ions, il est utile de déterminer la capacité de ceux-ci. En effet quelles que soient les expériences, on est amené à mettre en évidence le rapport du montant de l'échange effectué x (nombre de milliéquivalents échangés par gramme de résine) et du maximum échangeable, c'est-à-dire de la *capacité de la résine* C_R : c'est le rapport que nous avons appelé X_R dans la suite de nos travaux. On a donc : $X_R = x/C_R$.

1) Pour déterminer la capacité, la titration d'un échangeur est une méthode très précise quand l'échangeur est un acide fort ou une base forte. Nous avons ainsi déterminé la capacité des résines sulfonées : Duolite : $C_R = 3,50$ milliéquivalents par gramme, Wofatit : $C_R = 2,32$ me/g, et celle de la résine Dowex 2 : $C_R = 2,30$ me/g.

2) La courbe de titrage des résines sulfonées nous a permis de vérifier que les groupes ionogènes ne voient pas leur force diminuer du fait de la polymérisation. La courbe de titrage de la résine Dowex 2 met en évidence sa forte basicité (pH 11 dans l'eau) ; elle montre également que d'autres groupes basiques plus faibles sont également présents.

3) La première méthode, dite méthode dynamique nous a donné des résultats moins précis du fait qu'elle met en jeu plusieurs dosages volumétriques.

Temps nécessaire à l'établissement des équilibres. — Le mécanisme des échanges s'effectuant sur les groupes ioniques répartis au hasard dans les gels de résine a fait l'objet d'études aussi bien pratiques que théoriques ⁽⁴⁾, ⁽¹⁷⁾, ⁽¹⁸⁾, ⁽¹⁹⁾, ⁽²⁰⁾, ^(21 à 32).

Il a été montré que la vitesse d'échange est beaucoup plus faible pour les échangeurs à groupes phénolique, carboxylique ou aminé que pour ceux dont les groupes d'échange sont acide fort ou base forte ⁽¹⁹⁾, ⁽²⁰⁾, ^(27 à 32).

⁽¹⁸⁾ G. E. BOYD, A. W. ADAMSON et L. S. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2836.

⁽¹⁹⁾ R. KUNIN et R. J. MYERS, *J. Phys. Chem.*, 1947, **51**, 1111.

⁽²⁰⁾ F. H. MACDOUGALL, *J. Phys. Chem.*, 1938, **38**, 945.

⁽²¹⁾ W. C. BAUMAN et J. EICHORN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2830.

⁽²²⁾ F. C. NACHEB et W. WOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1380.

⁽²³⁾ W. JUDA et M. CARRON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3295.

⁽²⁴⁾ H. C. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1664.

⁽²⁵⁾ H. E. WALTER, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 332.

⁽²⁶⁾ L. G. SHLËN et E. EKEDÄHL, *Arkiv Kem. Mineral Geol.*, 1946, **22 A**, 16.

⁽²⁷⁾ R. KUNIN et R. E. BARRY, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1269.

⁽²⁸⁾ E. I. AKEROYD et G. BROUGHTON, *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 343.

⁽²⁹⁾ G. BROUGHTON et Y. N. LEE, *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 737.

⁽³⁰⁾ R. J. MYERS, *Advances in Colloid Sc.*, 1942, **1**, 317.

⁽³¹⁾ G. E. BOYD, A. W. ADAMSON et L. S. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2840.

⁽³²⁾ G. E. BOYD, J. SCHUBERT et A. W. ADAMSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2818.

Cette vitesse d'échange croît quand la grosseur des grains décroît, elle croît avec l'agitation et la température, elle dépend de la nature des sels et de l'hydratation des grains ; tenant compte de tous ces facteurs, il apparaît que la vitesse de diffusion à travers le gel étant la moins rapide contrôle la vitesse résultante, quand la concentration est forte, tandis que l'inverse se produit, c'est-à-dire que la vitesse de diffusion dans la solution détermine la vitesse quand la concentration de la solution est faible ⁽¹⁸⁾.

Nous avons déterminé les temps nécessaires à l'établissement des équilibres pour les résines utilisées.

Bien que les vitesses d'échange dépendent de la nature des ions mis en jeu et de leurs concentrations le temps d'échange est en général du même ordre de grandeur pour des ions de grosseur moyenne lorsqu'il s'agit d'un échangeur donné. Au cours de ces travaux nous avons effectué un grand nombre d'échanges à l'équilibre. Il était donc intéressant de déterminer un temps d'agitation pour chaque résine qui soit largement supérieur à celui nécessaire pour un cas particulier moyen.

Pour les *échangeurs sulfonés* nous avons constaté en accord avec Bauman ⁽³³⁾ qu'une agitation de 30 minutes du mélange résine-solution permet d'être certain de l'établissement de l'équilibre. Pour les *échangeurs d'anions faiblement basiques* l'échange est peu rapide et peut se poursuivre 24 heures ⁽¹⁹⁾ ; mais nous avons trouvé que 75 p. 100 des échanges s'effectuent au bout de la première heure pour les anions monovalents provenant d'acides forts. Pour la *Dowex 2* la totalité de l'échange est effectuée après 1 heure de contact.

En conclusion nous avons agité 1 heure pour les résines cationiques, 8 heures pour les résines faiblement basiques pour être très près de l'équilibre, sans modifier de beaucoup la précision qui est déterminée par nos méthodes de dosages, et 4 heures pour les résines Dowex 2 de façon à éviter de tenir compte des différences dans le temps d'établissement des équilibres, différences qu'entraînent la nature et les concentrations dans la solution des ions mis en jeu.

Appareillage. — Les expériences effectuées avec les échangeurs d'ions sont de deux types : les expériences à l'équilibre et celles sur colonne.

a) *Expériences à l'équilibre* — Un poids déterminé d'échangeur est mis en contact avec un volume donné d'une solution connue. Un échange ionique a lieu, jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. On facilite l'établissement de cet équilibre par une agitation de l'ensemble.

Nous avons effectué les équilibres dans des erlenmeyers de capacité double environ du volume de solution employé, ce qui permet l'échange

⁽³³⁾ W. C. BAUMAN, *Ion Exchange*, Academic Press, 1951, 60-64.

maximum. En effet nous avons pu noter une certaine influence du rapport : volume du récipient/volume de solution.

Nous avons utilisé pour agiter une machine à secouer. Lorsqu'il s'agissait de titrer les résines nous avons eu recours à un agitateur en verre mû électriquement.

Après le temps de contact convenable nous séparions la solution de la résine par filtration sur verre fritté : les solutions étaient gardées dans des flacons bouchés et la résine, quand besoin était, dans des tubes à essais bouchés également.

b) *Expériences sur colonne.* —

1) *Tubes pour régénération.* — Nous avons utilisé pour effectuer nos régénérations l'appareil de la figure 3 (a). Il est constitué de deux parties :

A, le réservoir ; B, le tube de régénération proprement dit.

2) *Colonnes pour séparations,* fig. 3 (b).

Le réservoir est un ballon portant une tubulure à sa partie inférieure sur laquelle viendra se fixer une des extrémités d'un tube souple venant se raccorder en C.

Le liquide provenant de la colonne est recueilli par fractions, soit dans une fiole jaugée de 10 ou 20 cm³, soit dans les tubes à essais d'un séparateur permettant d'obtenir des fractions de poids constant.

Dosages. — Nous avons utilisé dans nos expériences les méthodes de dosages classiques de la chimie minérale. Nous avons dosé les halogénures par la méthode de Volhard ⁽³⁴⁾, les iodates et les bromates par iodométrie à des pH appropriés ⁽³⁴⁾, les chlorates par réduction par un sel ferreux ⁽³⁵⁾ à chaud, sous atmosphère inerte.

Ces dosages nous étaient nécessaires, en particulier pour déterminer

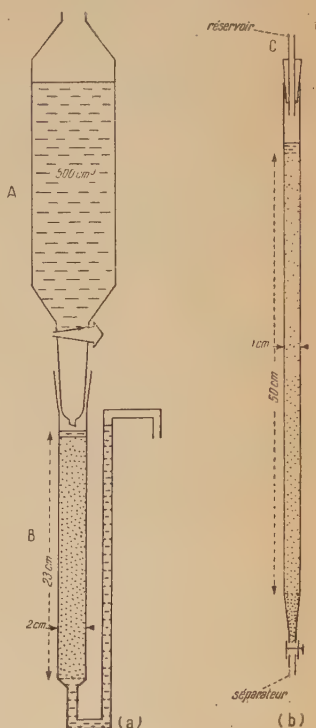


Fig. 3.

⁽³⁴⁾ G. CHARLOT, *Méthodes d'analyse quantitative minérale*, 376.

⁽³⁵⁾ H. CARON et D. RAQUET, *Analyses chimiques quantitatives à l'aide de liqueurs titrées*, 1947, 238.

le montant de l'échange $x = (\theta_1 - \theta_2)V/m$ (me) pour chaque expérience réalisée à l'équilibre. θ_1 = titre initial de la solution ; θ_2 = titre final de la solution ; V = volume de solution ; x = poids de résine.

Précision des méthodes utilisées. — Nous n'avons considéré que les erreurs possibles entraînées par les « appareils de mesures » sans tenir compte de l'incertitude relative à la nature même des résines. Les expériences étant faites toujours avec environ 2 g de résine, pour une solution de concentration choisie, la précision diminue quand le taux de fixation croît ; en effet un fort échange correspond à un volume important de solution, et ne s'accompagne que d'une diminution faible de la concentration, d'où une erreur parfois notable sur x déterminé de cette façon.

Les méthodes différentes, employées pour doser d'une part les iodates et les bromates, d'autre part les chlorates donnent sensiblement la même précision.

Erreurs relatives sur $(\theta_1 - \theta_2)$.

$\theta_1 - \theta_2$.	0,01 N	0,02 N	0,03 N	0,05 N	0,08 N
Chlorures.	10 p. 100	5 p. 100	3 p. 100	2 p. 100	1 p. 100
Halogénates.	10 »	10 »	5 »	2,5 »	2 »

Quand $(\theta_1 - \theta_2)$ devient inférieur à 0,02 N, nous avons toujours confronté les résultats obtenus, avec le titre de la solution en ions hydroxyles expulsés de la résine : dosage alcalimétrique en présence de chlorure ou d'halogénate.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Les équilibres d'échanges.

Définition. — Lorsqu'un échangeur est mis dans une solution d'électrolytes, un échange a lieu entre les ions mobiles de l'échangeur et les ions de même catégorie de la solution, l'échange n'est pas total, il est régi par un équilibre. Exemple :



Supposons pour simplifier : 1) que nous partions d'une solution saline très diluée, nous sommes assurés que la dissociation y est totale ; 2) que

l'échangeur de cations n'ait que des groupements actifs sulfonés ; dans ce cas, en état acide, dans l'eau, il se dissocie et montre un pH qu'on peut rapprocher de celui des acides forts courants. Les ions RSO_3^- de la résine sont fixes, liés à la charpente du polymère, seuls les protons, du fait de la pénétration de l'eau à l'intérieur de la résine, pénétration mise en évidence par le gonflement, peuvent se déplacer. Les ions Cl^- et Na^+ de la solution vont également pénétrer dans la résine, du fait de l'agitation ionique ; les ions Na^+ pourront être retenus préférentiellement aux ions H^+ sans que l'équilibre électrique de l'ensemble soit modifié : la particularité du phénomène provient du fait que certains ions, bien que de même charge, sont retenus de préférence aux autres. Les rapports des ions dans la résine et dans la solution seront différents.

De même un échangeur d'anions fortement basique montre en état hydroxyde, dans l'eau, un pH du même ordre que celui des bases fortes ordinaires, et lorsqu'il est mis dans une solution saline, un équilibre ionique s'établit, exemple :



Les rapports des anions dans la résine et dans la solution sont en général différents.

Montant de l'échange. — Nous avons vu que le montant de l'échange ionique x qui s'effectue sur un échangeur lors d'une expérience à l'équilibre, était donné par la relation :

$$x = (\theta_1 - \theta_2)V/m.$$

x = nombre de milliequivalents échangés par gramme de résine ;
 θ_1 = titre initial de la solution ; θ_2 = titre final de la solution ;
 V = volume de solution utilisé exprimé en centimètre cube ; m = poids de résine sèche utilisé, exprimé en grammes.

Une étude sur les équilibres d'échanges ioniques entre une solution d'un sel, et une résine dont tous les groupements ioniques fixes sont saturés d'un même ion, comprendra donc deux parties :

- 1) une étude des équilibres quand les solutions utilisées sont à des concentrations variées ;
- 2) une étude des équilibres quand on fait varier les proportions de résine et de solution en présence, la solution utilisée étant à une concentration déterminée.

Historique. — Depuis les premiers travaux sur les phénomènes d'échanges ioniques on a voulu trouver une relation permettant de rendre compte des différents équilibres qui peuvent être obtenus avec deux ions de même catégorie en présence.

Les recherches se sont faites dans trois directions :

A. — LOIS D'ADSORPTION. — Certains auteurs ont considéré l'échange ionique comme un cas particulier d'adsorption, et ont cherché à établir une relation entre le montant de l'échange et la concentration de la solution à l'équilibre. Une telle relation est dérivée de l'isotherme d'adsorption de Freundlich, mais celle-ci ne prévoit pas la saturation qui en fait doit exister. Les relations reliant les proportions d'ions échangés sont exprimées différemment suivant les auteurs ⁽⁵⁾, ⁽³²⁾, ⁽³⁶⁾, ⁽³⁷⁾.

Nous soulignerons que les relations assimilant les résines à des corps adsorbants ont été utiles. Elles n'expliquent pas le phénomène, mais permettent parfois d'en prévoir le résultat.

B. — LOI D'ACTION DE MASSE. — Dès les premiers travaux sur les échanges d'ions, il a paru logique d'essayer d'appliquer la loi d'action de de masse à l'équilibre ionique entre échangeur et solution ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾.

Echange entre ions monovalents. — L'équation de réaction sera la suivante pour deux ions A et B :



qui exprime la *loi d'action de masse*.

K_a est donc la constante d'équilibre rapportée aux activités, elle ne dépend que de la température (système condensé). En mettant en évidence les coefficients d'activité des ions, la relation (c) devient :

$$\frac{(B)_S (A)_R}{(A)_S (B)_R} \cdot \frac{\gamma_{BS} \gamma_{AR}}{\gamma_{AS} \gamma_{BR}} = K_a. \quad (d)$$

La vérification rigoureuse de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre d'échanges ioniques ne peut avoir lieu en particulier que si l'on connaît les coefficients d'activité des ions dans la résine. La plupart des auteurs ont recours à des approximations ⁽²¹⁾, ⁽³²⁾, ^(38 à 49).

⁽²⁵⁾ H. F. WALTON, *Ion Exchange*, Academic Press, 1949.

⁽³⁷⁾ V. ROTHMUND et G. KORNFIELD, *Z. anorg. Chem.*, 1918, **103**, 129.

⁽³⁸⁾ H. W. KERR, *J. Am. Soc. Agron.*, 1928, **20**, 309.

⁽³⁹⁾ A. P. VANSELOV, *Soil Science*, 1932, **33**, 95.

⁽⁴⁰⁾ R. C. BACON, *J. Phys. Chem.*, 1936, **40**, 747.

⁽⁴¹⁾ CHUL'KOV, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 1939, **9**, 571.

⁽⁴²⁾ O. SAMUELSON, *Dissert. Tekniska Hogsk. (Stockholm)*, 1944.

⁽⁴³⁾ J. F. DUNCAN et B. A. LISTER, *J. Chem. Soc.*, 1949, 3285.

⁽⁴⁴⁾ D. J. COSGROVE et STRICKLAND, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1845.

⁽⁴⁵⁾ G. WIEGNER et K. W. MULLER, *Z. Pflanz. Dung.*, 1929, **14 A**, 327.

⁽⁴⁶⁾ IVANOV et GAPON, *J. Phys. Chem. (Russia)*, 1941, **15**, 659.

⁽⁴⁷⁾ W. K. LOWEN, R. W. STOENNER, W. J. ARGENSINGER, J. A. W. DAVIDSON et D. N. HUME, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2666.

⁽⁴⁸⁾ E. HOGFELDT, E. EKEDAHN et L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 556.

⁽⁴⁹⁾ D. REICHENBERG, K. W. PEPPER et D. J. MCCAULEY, *J. Chem. Soc.*, 1951, 493.

C. — ÉQUILIBRE DE DONNAN. — L'équilibre ionique des échangeurs a été également interprété en fonction de l'équilibre de Donnan.

La répartition ionique de Donnan s'établit dans un système électrolytique quand une espèce d'ion ne peut diffuser librement dans toutes les parties d'un système, la non-diffusion d'un ion pouvant être simplement due à ses propres dimensions.

Bauman et Eichhorn⁽²¹⁾ sont les premiers à avoir cherché à appliquer les lois de l'équilibre de Donnan aux systèmes d'échanges ioniques :

$$\frac{a_{MR} \cdot a_{HS}}{a_{HR} \cdot a_{MS}} = 1,$$

relation analogue à l'expression de la loi d'action de masse mais dans laquelle $K_a = 1$.

Parmi d'autres essais d'interprétation des résultats des échanges à l'équilibre nous citerons encore une théorie dérivée de la règle des phases de Gibbs qui a été exposée par Austerveil⁽⁵⁰⁾.

CHAPITRE II

ÉTUDES DES ÉQUILIBRES. — 1) Nous avons examiné la validité des différentes lois exprimant les répartitions ioniques, dans le cas des anions oxyhalogénés et hydroxyles et de deux résines échangeuses d'anions de basicités différentes.

2) Nous avons comparé les résultats obtenus avec la résine Dowex 2 base forte et les halogénates, avec ceux donnés par une résine fortement acide et des cations alcalins.

A. — *Équilibres des anions oxyhalogénés et hydroxyles sur deux résines échangeuses d'anions : l'une base faible, l'Amberlite IR 4B, l'autre base forte la Dowex 2.* — MODE OPÉRATOIRE. — Les résines utilisées 0,50-0,27 mm sont fraîchement régénérées. 2 g d'échangeur environ pesés exactement sont mis dans un vase d'Erlenmeyer de 250 cm³ avec 100 cm³ de la solution d'halogénate de titre 0,1. Après avoir bouché soigneusement, l'ensemble est agité mécaniquement, puis on sépare la résine de la solution par filtration sur verre fritté n° 1. Une portion de résine identique à la résine initiale a été prélevée, pesée et mise sous vide sur anhydride phosphorique jusqu'à poids constant. Une simple règle de trois permet de connaître le poids de résine sèche réellement utilisé dans chaque expérience.

(50) G. AUSTERVEIL, C. R., 1948, 799 ; Bull. Soc. Chim., 1948, 948.

La solution finale séparée de la résine est titrée sur une partie aliquote, soit θ_2 . On calcule le montant de l'échange x . L'équilibre qui s'est établi peut être représenté par :



B. — *Étude de la validité des différentes lois pour les échanges « $\text{XO}_3 - \text{OH}$ » sur les résines Amberlite IR 4B et Dowex 2 de basicités différentes.* — Nous avons confronté les résultats de nos expériences avec les différentes lois qui ont été avancées pour interpréter les échanges ioniques.

I. LOIS D'ADSORPTION. — a) *Relation de Walton* ⁽³⁶⁾. — Elle s'exprime ainsi avec les notations que nous avons employées :

$$x = K\theta_2^p,$$

soit :

$$\log x = \log K + p \log \theta_2.$$

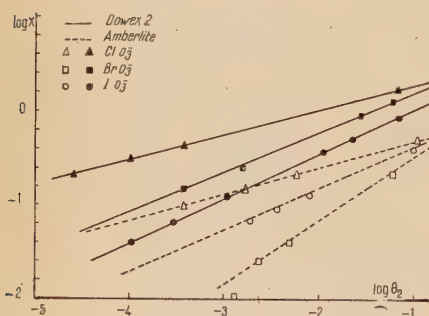


Fig. 4.

Nos résultats sont exprimés sur la figure 4 et donnent pour l'Amberlite IR 4B et pour la Dowex 2 les valeurs de K et de p suivantes :

$K = 1,20$; $4,80$ et $p = 0,44$; $0,54$ pour l'iodate. $K = 1,74$; $6,10$ et $p = 0,69$; $0,47$ pour le bromate. $K = 0,87$; $5,10$ et $p = 0,27$; $0,29$ pour le chlorate.

b) *Relation de Rothmund-Kornfeld* ⁽³⁷⁾. — Elle s'exprime avec nos notations par :

$$\frac{x}{C_R - x} = K \left(\frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2} \right)^p.$$

On a donc aussi $\log (x/(C_R - x)) = \log K + p \log (\theta_2/(\theta_1 - \theta_2))$.

Les résultats sont exprimés sur la figure (5) et permettent de déterminer K et p ; pour l'Amberlite et la Dowex 2 :

$K = 5 \cdot 10^{-3}$; $0,11$ et $p = 0,79$; $0,88$ pour l'iodate. $K = 0,01 \cdot 10^{-3}$; $0,4$ et $p = 2,90$; $1,03$ pour le bromate. $K = 27 \cdot 10^{-3}$; $5,13$ et $p = 0,33$; $0,8$ pour le chlorate.

c) *Relation de Boyd, Schubert et Adamson* ⁽³²⁾. — Elle s'écrit avec nos notations :

$$\frac{x}{m} = K b_1 \theta_2 / (1 + b_1 \theta_2 + b_2 (\theta_1 - \theta_2))$$

qui devient après réarrangement et en posant :

$$y = \frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2} / (x/m) :$$

$$y = k + (1/K) \cdot (\theta_2 / (\theta_1 - \theta_2))$$

avec $b_2/b_1 K = k$.

Nous avons exprimé (fig. 6) les résultats concernant l'amberlite, ceux donnés par la résine Dowex 2 ne sont pas susceptibles d'une telle représentation.

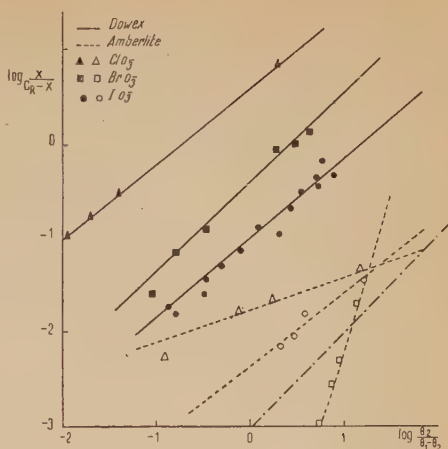


Fig. 5.

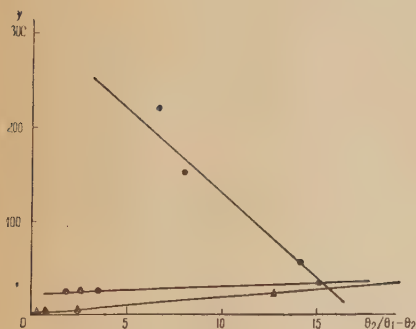


Fig. 6.

Discussion des résultats.

— 1) Les équations du type Freundlich telles que celles de Walton et de Rothmund-Kornfeld appliquées aux échanges des ions halogénates et hydroxyles donnent une bonne représentation de l'étendue de l'échange pour les concentrations inférieures à 0,1 N, avec les deux sortes de résines utilisées. Cependant il ne faut pas donner à ce fait une trop grande signification théorique; en effet, la

représentation logarithmique des résultats diminue les imprécisions que nos dosages volumétriques entraînent sur la détermination des échanges, ainsi que les petites fluctuations réelles possibles.

Nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux obtenus par Bishop⁽⁵¹⁾ avec une équation du même type que les précédentes pour la détermination du montant de l'échange des anions Cl^- , CH_3CO_2^- , $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$ sur la résine base forte Amberlite IR 400.

⁽⁵¹⁾ J. A. BISHOP, *J. Phys. Chem.*, 1950, **54**, 697.

2) a) En appliquant l'équation de Walton nous trouvons une valeur de p inférieure à 1 ; résultat à rapprocher de ceux de Walton qui donne des valeurs de p variant de 0,05 à 0,4 dans l'« adsorption » d'acides divers par une résine aminée base faible ⁽³⁶⁾.

On peut donc conclure que les ions halogénates s'échangent avec les ions hydroxyles sur les deux résines, et cela quelle que soit la force de leurs groupes basiques, le montant de l'échange s'exprimant de façon analogue à l'« adsorption » d'un acide par une résine polyaminée.

b) L'équation de Rothmund-Kornfeld entraîne pour p des valeurs voisines de l'unité. Nous n'avons pu confronter ces résultats qu'avec des valeurs données pour des échanges cationiques ⁽³⁷⁾ pour lesquels p est en général inférieur à 1 ou peu supérieur à 1.

3) La comparaison des valeurs de K pour chacune des résines employées montre qu'une basicité plus forte s'accompagne d'un échange plus important.

4) L'ordre d'échange n'est pas le même pour les deux résines : chlorate > bromate > iodate pour la résine Dowex 2 ; chlorate > iodate > bromate sur la résine Amberlite IR 4B. Pour cette dernière, le montant de l'échange est faible et de ce fait les erreurs pouvant être imputées aux dosages sont particulièrement importantes. Cependant nous pouvons signaler que des résultats discordants ont été également publiés relativement aux anions halogénés ⁽¹⁷⁾ ⁽⁵²⁾.

D'autre part Boyd ⁽¹⁶⁾ signale que « différents échangeurs d'anions ont montré une sélectivité différente envers des anions oxygénés, due peut-être au fait que leur structure ionique peut varier ». Les résultats que nous avons obtenus avec la résine Amberlite en dépit des possibilités d'erreurs qu'entraînent nos dosages se placent avec une régularité particulièrement bonne sur une représentation du type équation de Freundlich, nous pencherons donc plutôt vers une discordance dans le comportement des deux résines vis-à-vis des halogénates.

5) L'équation de Boyd permet une moins bonne représentation des résultats, en particulier pour la résine Dowex.

II. — LOI D'ACTION DE MASSE. ÉQUILIBRE DE DONNAN. — Nous avons vu que la loi d'action de masse et celle de l'équilibre de Donnan aboutissaient à la même relation finale : soit pour deux ions A et B :

$$\frac{a_{BS}}{a_{AS}} \frac{a_{AR}}{a_{BR}} = K_a = k_1 \frac{\gamma_{BS} \cdot \gamma_{AR}}{\gamma_{AS} \cdot \gamma_{BR}}.$$

En pratique nous avons déterminé k_1 sans présumer qu'il s'agissait de la loi d'action de masse ou de l'équilibre de Donnan.

Une expression établie par Duncan et Lister ⁽⁴³⁾ permet de cal-

(52) S. S. BHATNAGAR et SARUP, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1941, 18, 447.

culer k_1 , elle met en évidence la fraction molaire X_R , rapport du nombre d'équivalents de B dans 1 g de résine, à la capacité de la résine ; la fraction de A dans la résine s'exprime alors par $(1 - X_R)$. Si l'on désigne de même la fraction molaire de B dans la solution par X , celle de A sera $(1 - X_S)$. On aura alors :

$$\frac{X_R(1 - X_S)}{(1 - X_R)X_S} = k_1.$$

Nous avons calculé le coefficient d'échange k_1 correspondant à chacun des équilibres.

En portant $X_R/(1 - X_R)$ en ordonnées et $X_S/(1 - X_S)$ en abscisses pour chaque équilibre nous devrions obtenir une droite passant par l'origine et de coefficient angulaire k_1 . L'étendue des rapports des fractions ioniques dans la résine et dans la solution étant très large nous avons préféré porter sur le graphique les logarithmes des valeurs précédentes et nous avons la relation :

$$\log [X_R/(1 - X_R)] = \log k_1 + \log [X_S/(1 - X_S)], \quad (e)$$

La courbe représentative est une droite de coefficient angulaire 1 et dont l'ordonnée à l'origine est $\log k_1$.

Nota. — Les rapports $X_R/(1 - X_R)$ et $X_S/(1 - X_S)$ sont identiques aux valeurs $x/(C_R - x)$ et $\theta_2/(\theta_1 - \theta_2)$ de la relation de Rothmund-Kornfeld. Les résultats expérimentaux sont donc représentés par ceux de la figure 5.

Discussion des résultats. — 1) Les résultats expérimentaux correspondant à la résine Dowex 2 sont en accord avec une représentation du type (e). Cependant malgré la représentation logarithmique des résultats un certain décalage entre droites théorique et expérimentale se produit pour le bromate aux concentrations inférieures à 0,006 N ; nous ne pouvons d'ailleurs affirmer que ce décalage se produit réellement du fait de l'imprécision des dosages pour les faibles échanges.

Si nous considérons les valeurs de k_1 prises directement en fonction de la concentration de la solution initiale nous obtenons pour des concentrations décroissantes de N/10 à N/100 des valeurs de k_1 :

- a) pour l'iodate, de l'ordre de 0,1 et diminuant légèrement ;
- b) pour le bromate, des valeurs décroissant de 1 à 0,3 ;
- c) pour le chlorate, des valeurs croissant de 4 à 8.

2) Les résultats relatifs à l'Amberlite ne permettent pas une interprétation de la forme de l'équation (e) sauf peut-être dans le cas de l'iodate. Ce comportement des halogénates vis-à-vis de l'Amberlite est analogue à celui des acides usuels vis-à-vis de la même résine ⁽⁵³⁾.

⁽⁵³⁾ KORTSCHAK et PAYNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3140.

C. — *Comparaison des échanges entre anions oxyhalogénés et hydroxy-les sur une résine fortement basique et des échanges cationiques sur une résine fortement acide.* — Afin de nous trouver dans des conditions expérimentales semblables à celles des échanges sur résine échangeuse d'anions nous avons effectué quelques permutations de cations sur résines sulfonées.

Équilibres des échangeurs de cations sulfonés avec des solutions de cations monovalents de concentrations variées. — Les expériences ont été faites : 1) avec la Wofatit K de capacité 2,32 me par gramme de résine et des solutions de chlorures d'ammonium et de potassium ; 2) avec la Duolite de capacité 3,50 me par gramme de résine, et des solutions de chlorures de césium et de potassium. La technique est la même que pour les échanges anioniques, seul le temps d'agitation est moindre.

Nos résultats ont été interprétés en fonction des différentes lois déjà considérées pour les échanges anioniques.

I. — LOIS D'ADSORPTION. — a) *Relation de Walton.* — Elle s'exprime par :

$$\log x = \log K + p \log \theta_2.$$

Les résultats pour les deux résines sont portés sur la figure 7 et donnent les valeurs de K et de p suivantes :

K = 5,3 ; 2,6 et p = 0,43 ; 0,20 pour NH_4^+ et K^+ sur Wofatit. K = 10,7 ; 5,7 et p = 0,36 ; 0,25 pour Cs^+ et K^+ sur Duolite.

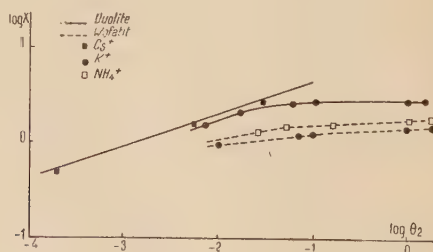


Fig. 7.

b) *Relation de Rothmund-Kornfeld.* — Elle s'exprime par :

$$\log (x/(C_R - x)) = \log K + \log (\theta_2/(\theta_1 - \theta_2)).$$

Les résultats sont ceux de la figure 8 :

avec K = 0,31 et p = 1,0 pour NH_4^+ sur Wofatit. K = 1,66 ; 1,16 et p = 0,95 ; 0,92 pour Cs^+ et K^+ sur Duolite.

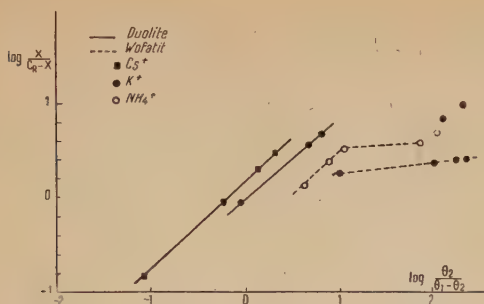


Fig. 8.

c) Relation de Boyd, Schubert et Adamson :

$$y = k + (\theta_2/K(\theta_1 - \theta_2)).$$

Les résultats sont ceux de la figure 9 :

avec $k = 0,0$; $0,0$ et $1/K = 0,47$; $0,57$ pour NH_4^+ et K^+ sur Wofatit.
 $k = 0,14$; $0,0$ et $1/K = 0,29$; $0,32$ pour Cs^+ et K^+ .

Discussion des résultats. — Nous constatons que :

a) les équations d'adsorption de type Freundlich exprimées ici sous la forme de la relation de Walton ou de la relation de Rothmund-Kornfeld ne sont vérifiées que pour les concentrations inférieures à $0,1 \text{ N}$; les valeurs de p correspondant à la dernière relation sont très voisines de l'unité; ce qui est en accord avec les résultats de Gregor et Bregman ⁽⁵⁴⁾ sur une résine sulfonée de même type que celles que nous avons utilisées pour des échanges avec des cations alcalins; ils ont trouvé des valeurs de p comprises entre $0,8$ et 1 et de K comprises entre $0,5$ et 2 ;

b) l'équation de Boyd de type Langmuir se trouve vérifiée dans un large domaine de concentrations. Ce qui correspond d'ailleurs aux

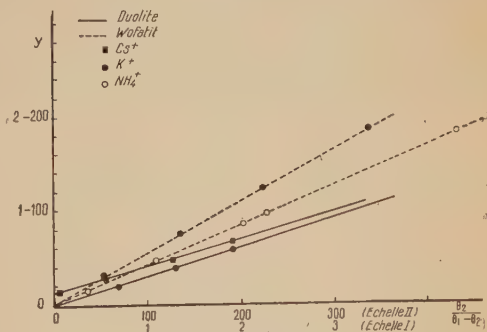


Fig. 9.

(54) H. P. GREGOR et J. I. BREGMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2370.

résultats obtenus par Boyd lui-même sur l'Amberlite IR 100H avec des cations alcalins ⁽³²⁾.

Nous pouvons donc considérer que l'influence du groupement sulfoné responsable de l'échange est bien prépondérante dans le comportement des résines sulfonées échangeuses de cations courantes.

Nous avons donc pu comparer les processus des échanges effectués sur les résines que nous avons utilisées avec ceux des échanges d'halogénates sur la résine Dowex 2. Nous n'avons tenu compte dans cette comparaison que des échanges cationiques s'effectuant en présence de solutions dont les concentrations sont égales ou inférieures à 0,1 N, en effet nous n'avons étudié avec la résine Dowex 2 que des équilibres avec des solutions d'halogénates de concentrations égales ou inférieures à 0,1 N, du fait de la faible solubilité des halogénates.

L'équation de Boyd dérivée de l'équation de Langmuir très correcte pour représenter les échanges cationiques, en particulier pour les concentrations supérieures à 0,1 N n'est pas satisfaisante pour représenter les échanges entre les anions oxyhalogénés et hydroxyles sur Dowex 2 dans l'étendue des concentrations que nous avons considérées (0,005 N à 0,1 N).

En résumé, avec des solutions contenant les ions à échanger à des concentrations inférieures ou égales à 0,1 N les équilibres entre halogénates et hydroxyles sur Dowex 2 donnent des constantes des équations de Walton et de Rothmund-Kornfeld absolument comparables à celles que donnent les équilibres de cations monovalents sur les résines sulfonées; mais l'équation de Boyd ne permet pas d'interpréter les échanges anioniques étudiés, alors qu'elle est satisfaisante pour les échanges cationiques monovalents dans de grands intervalles de concentrations (4,35 N à 0,1 N pour NH_4).

II. LOI D'ACTION DE MASSE. ÉQUILIBRE DE DONNAN. — Ces lois peuvent s'exprimer, en prenant les rapports des concentrations ioniques au lieu des activités, par :

$$\frac{(M)_R}{(H)_R} = k_1 \frac{(M)_S}{(H)_S}, \quad (f)$$

(M) et (H) représentant les concentrations des ions échangés, dans la résine et dans la solution.

Soit $A = k_1 B$. La représentation graphique de $\log(A)$ en fonction de $\log B$ est identique à celle de la figure 10.

Discussion des résultats. — Nous constatons qu'en général la valeur de k_1 varie peu avec la concentration des solutions aux basses concentrations, mais elle décroît notablement quand la concentration devient supérieure à N ⁽⁵⁵⁾.

⁽⁵⁵⁾ M. CASSEL, C. R., 1950, 230, 2286.

Ce comportement peut être rapproché du fait que dans les *solutions diluées* les coefficients d'activité des ions en présence sont voisins de l'unité; si k_1 ne varie pas c'est donc que le rapport des coefficients d'activité des ions dans la résine ne varie pas ou peu dans les mêmes conditions.

2) Nous pouvons voir sur la figure 10 qu'on obtient une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la relation (f') aux basses concentrations, en particulier pour les échanges sur la résine Duolite : le coefficient angulaire de la droite représentative de (f') est bien sensiblement égal à 1 pour les échanges Cs — H et K — H. Pour les échanges sur la Wofatit nous constatons que bien que les résultats expérimentaux aux basses concentrations se placent bien sur une droite celle-ci n'est pas absolument en accord avec la relation (f').

En résumé les répartitions ioniques entre les solutions d'halogénates de concentrations inférieures à 0,1 N et les résines fortement basiques Dowex 2 sont en accord avec la forme logarithmique de la loi d'action de masse sous sa forme simplifiée, accord du même ordre que celui qui se produit dans les équilibres d'ions monovalents sur les échangeurs de cations sulfonés.

Conclusion. — Les résultats des échanges à l'équilibre des ions oxyhalogénés et hydroxyles entre une résine fortement basique et des solutions d'halogénates de potassium, confrontés avec ceux obtenus pour les échanges cationiques monovalents sur des résines sulfonées ont montré que le comportement est analogue : Loi d'adsorption de Freundlich et loi d'action de masse sont applicables dans les deux cas avec des précisions du même ordre. Cependant une certaine différence est décelée du fait que l'équation dérivée de celle de Langmuir, applicable pour les échanges cationiques n'est pas satisfaite pour les échanges anioniques considérés.

CHAPITRE III

Étude des équilibres entre des solutions d'halogénates et des résines échangeuses d'anions fortement basiques lorsqu'on fait varier le rapport du volume de solution à la masse de résine en présence.

Dans une étude préliminaire, nous avons vérifié si les échanges se faisaient bien stœchiométriquement. Pour cela nous sommes partis d'une solution d'halogénate de titre connu et mise en présence de résine en état basique. Après agitation la solution est séparée, on y dose l'halogénate restant et l'hydroxyde apparu.

On constate que le total anionique de la solution finale est bien le même

que celui de la solution initiale, compte tenu de la précision des dosages effectués.

Étude des équilibres : mode opératoire. — Pour chacune des concentrations des solutions d'halogénate utilisées nous avons effectué une série d'expériences à l'équilibre en faisant varier le rapport du volume de solution employé V et du poids de résine utilisé m . Nous avons opéré de la façon suivante : 2 g de résine en état hydroxyde sont mis avec des volumes de solution variant de 10 cm³ à 300 cm³ dans des vases d'Erlenmeyer de tailles appropriées. Nous avons en général effectué sept équilibres pour chacune des concentrations considérées.

Nous avons dans chaque cas déterminé le montant de l'échange, puis les fractions de l'anion considéré présentes dans la résine et dans la solution, quand l'équilibre est établi. Nous avons calculé les valeurs de X_R et de X_S définies par Duncan et Lister ainsi que nous l'avons exposé précédemment.

Nous avons porté sur le graphique de la figure 10 les valeurs trouvées de X_R et de X_S

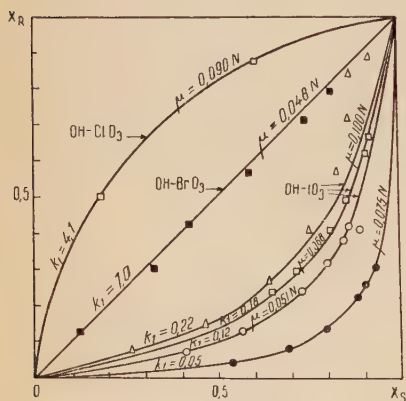


Fig. 10.

correspondant aux échanges $\text{IO}_3 - \text{OH}$, $\text{BrO}_3 - \text{OH}$, $\text{ClO}_3 - \text{OH}$. Nous avons ensuite calculé et porté sur les mêmes figures (tracé continu) les valeurs théoriques de X_R et de X_S qui correspondraient exactement à la valeur de k_1 donnée par l'expérience effectuée avec 50 cm³ de solution.

Conclusion. — 1) Nous constatons, pour chaque série, que la courbe théorique de répartition des ions XO_3^- entre la résine et la solution, construite en supposant que la loi d'action de masse s'applique sous sa forme simplifiée, représente assez bien la réalité (fig. 10).

2) A la solution d'iodate de concentration 0,1 N correspond un décalage entre la courbe théorique et les résultats expérimentaux pour les valeurs importantes du rapport V/m ($V/m > 90$). On constate pour ces valeurs une fixation plus forte de l'ion IO_3 sur la résine.

3) k_1 croît avec la concentration en iodate de la solution extérieure, cette valeur de k_1 restant toujours voisine de 2 fois et demie la valeur de la concentration pour chacune des trois solutions considérées.

Modification des échanges apportée par la présence de potasse dans la solution initiale. — Nous avons effectué une série d'expériences à l'équilibre en partant de résine en état basique, mais en utilisant une solution composée d'un mélange d'iodate de potassium et de potasse aux titres respectifs de 0,050 N et 0,025 N.

Nous avons tracé la courbe théorique qui correspond à $k_1 = 0,05$ et porté sur la même figure les résultats expérimentaux (fig. 10).

Nous constatons que la potasse diminue l'affinité de l'ion iodate envers la résine, en effet :

1) *une solution d'iodate pur* au titre de 0,05 N donnait $k_1 = 0,12$ tandis qu'actuellement nous avons pour l'iodate 0,049 N en présence de potasse la valeur $k_1 = 0,05$;

2) *d'autre part si nous ne considérons* que la force ionique de la solution, pour une concentration d'iodate pur de 0,0682 N nous avions $k_1 = 0,18$, tandis qu'actuellement pour une force ionique de 0,0749 N nous avons $k_1 = 0,05$;

3) *pour les échanges* à l'équilibre caractérisés par un rapport des ions iodates et hydroxyles présents dans le système considéré et par la force ionique de la solution en contact avec la résine, la valeur de k_1 correspondant au mélange binaire initial est plus faible que celle correspondant à la solution initiale d'iodate pur, en effet :

a) soit l'équilibre effectué avec 100 cm³ du mélange (iodate 0,05 N + potasse 0,025 N) et 1,42 g de résine en état hydroxyde :

le système contient 5 milliéquivalents d'iodate et (2,5 + 3,26) milliéquivalents d'ions hydroxyles ; le rapport ionique considéré est donc de :

$$\text{IO}_3^-/\text{OH}^- = 5 : 5,76 = 0,86.$$

La répartition des ions IO_3^- entre la résine et la solution donne $X_R = 0,22$, $X_S = 0,85$ et $k_1 = 0,05$;

b) soit l'équilibre effectué avec 25 cm³ de solution d'iodate 0,0682 et 1,1 g de résine ; le rapport ionique du système considéré est donc ici de :

$\text{IO}_3^-/\text{OH}^- = 1,7 : 2,53 = 0,67$ avec $X_R = 0,24$; $X_S = 0,62$; $k_1 = 0,18$ tandis que l'équilibre effectué avec 50 cm³ de solution donne :

$$\text{IO}_3^-/\text{OH}^- = 3,4 : 3,03 = 1,1 \text{ avec } X_R = 0,30 ; X_S = 0,70 ; k_1 = 0,18.$$

Pour un système constitué initialement de résine en état basique et d'une solution de force ionique déterminée et dont le rapport $\text{IO}_3^-/\text{OH}^-$ est également déterminé, nous constatons qu'une augmentation du pH de la solution initiale entraîne une diminution de l'échange des ions iodates.

Échange inverse. — Nous avons effectué un échange entre la résine Dowex 2 en état iodate et une solution de potasse, c'est-à-dire l'échange inverse de ceux considérés précédemment.

Nous avons étudié la répartition des ions IO_3^- entre la résine et la solution, pour une telle expérience, ainsi que pour un équilibre effectué avec la résine en état basique et une solution d'iodate de même force ionique que celle de la solution première.

Nous avons dans l'équilibre $\text{R}\text{IO}_3 - \text{KOH}$ le rapport $\text{IO}_3^-/\text{OH}^- = 0,35$; $X_R = 0,45$; $X_S = 0,20$ et dans l'équilibre $\text{ROH} - \text{KIO}_3$: $\text{IO}_3^-/\text{OH}^- = 0,31$; $X_R = 0,15$; $X_S = 0,45$ pour des solutions de force ionique 0,09 N.

La comparaison des deux expériences mettrait donc en évidence une sorte d'hystérésis qui se produirait en faveur de l'ion fixé primitivement sur la résine.

Ce phénomène n'avait été signalé qu'avec des ions de valences différentes sur les échangeurs de cations ⁽³²⁾, ⁽⁵⁶⁾, ⁽⁵⁷⁾. D'autre part pour les échanges de deux cations à partir de solutions de même force ionique on ne constate de changement de la constante d'échange que lorsque la résine est initialement saturée par l'autre cation ⁽⁵⁸⁾ ce qui est en accord avec les résultats que nous avons pour l'échange $\text{IO}_3 - \text{OH}$ sur résine échangeuse d'anions.

Ces phénomènes d'hystérésis seraient dus d'après Akeroyd et Broughton ⁽²⁸⁾ à des facteurs stéréochimiques.

En résumé : l'étude des équilibres entre des solutions d'halogénates et des résines échangeuses d'anions fortement basiques, lorsque l'on fait varier le rapport du volume de solution à la masse de résine en présence a montré pour chaque espèce ionique et chaque concentration de la solution utilisée :

1) que les valeurs de X_R et de X_S correspondant à chaque expérience vérifient la relation :

$$\frac{X_R}{1 - X_R} \cdot \frac{1 - X_S}{X_S} = k_1;$$

2) qu'il est possible de tracer la courbe théorique représentant la variation de X_R en fonction de X_S , c'est-à-dire la répartition de l'anion XO_3^- entre la résine et la solution à partir des résultats d'une seule expérience ⁽⁵⁹⁾.

Les courbes de répartition établies pour chaque concentration des solutions utilisées ont confirmé que k_1 varie légèrement avec la concen-

⁽⁵⁶⁾ J. SCHUBERT, *Separation of inorganic cations Ion Exchange*, Academic Press, 1949.

⁽³⁷⁾ J. SCHUBERT, *Manhattan project report C. N.*, 1945, 1873.

⁽⁵⁸⁾ H. F. WALTON, *J. Phys. Chem.*, 1943, **47**, 371.

⁽⁵⁹⁾ M. KIKINDAI, *C. R.*, 1953, **237**, 250.

tration de la solution ainsi que nous l'avons déjà signalé. Nous soulignerons également le fait qu'en milieu initial alcalin une diminution de l'affinité de l'iodate envers la résine est observée, et que l'équilibre peut être déplacé lorsque l'on effectue l'échange inverse de celui que nous avons considéré dans nos expériences (résine en état initial XO_3).

CHAPITRE IV

Influence de la nature des ions sur les échanges d'anions oxyhalogénés et hydroxyles sur résine fortement basique.

Nous avons constaté précédemment que la forme logarithmique de la loi d'action de masse ne donnait qu'une constance approximative pour k_1 lorsqu'on faisait varier la concentration de la solution employée. Nous comparerons donc les valeurs de k_1 correspondant à des solutions de concentrations sensiblement égales. Nous avons obtenu les résultats suivants pour la résine Dowex 2 et nous en rapprocherons ceux obtenus avec la résine échangeuse de cations Wofatit :

Iodate (poids ionique 175). C. I. = 0,1002 N ; $k_1 = 0,27$,
Bromate (poids ionique 128). C. I. = 0,0767 N ; $k_1 = 0,50$,
Chlorate (poids ionique 43,5). C. I. = 0,0960 N ; $k_1 = 4,7$,
Potassium (P. A. 39). C. I. = 0,0960 ; $k_1 = 0,50$,
Ammonium (P. A. 18). C. I. = 0,0980 N ; $k_1 = 0,35$,
Sodium (P. A. 23). C. I. = 0,0960 N ; $k_1 = 0,35$,
Lithium (P. A. 6,94). C. I. = 0,0950 N ; $k_1 = 0,16$.

Interprétation des résultats. — L'équilibre d'échange pour les deux sortes d'échangeurs varie suivant la nature des ions en présence⁽⁵⁵⁾ ⁽⁵⁹⁾. Sur les échangeurs de cations nous avons retrouvé⁽⁵⁵⁾ le même ordre de fixation pour les ions alcalins qu'avaient déjà signalé Nachod et Wood⁽⁶⁰⁾ et Bauman⁽²¹⁾ : $\text{Li} < \text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K}$. Pour les échanges anioniques l'ordre de fixation est le suivant : $\text{IO}_3 < \text{BrO}_3 < \text{OH} < \text{ClO}_3$. Cet ordre d'échange sur résine fortement basique est en accord avec les résultats obtenus par Bhatnagar⁽⁶¹⁾.

Nous constatons donc avec Jenny⁽⁶²⁾, Nachod et Wood⁽⁶⁰⁾, Boyd⁽³²⁾ que la différence d'affinité de deux cations envers les groupes ioniques

⁽⁵⁵⁾ F. C. NACHOD et W. WOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 629.

⁽⁶¹⁾ S. S. BHATNAGAR, A. N. KAPUR et M. L. PURI, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1939, **16**, 249.

⁽⁶²⁾ H. JENNY, *Kolloid Beihefte*, 1927, **23**, 428.

fixes d'une résine dépend non seulement de la charge mais aussi de la différence de leur poids atomique ; et nous constatons qu'il en est de même pour les affinités des anions oxyhalogénés envers les échangeurs d'anions fortement basiques.

Nous constatons que par rapport aux poids atomiques respectifs l'ordre d'échange est inverse pour les échangeurs de cations de celui des échangeurs d'anions :

1) L'énergie de liaison entre deux ions monovalents de signes contraires s'exprime, en ne tenant compte que de l'attraction coulombienne par :

$$e^2/Da^0.$$

D = constante diélectrique du solvant ; a^0 = distance minimum d'approche de deux ions de charge e .

Or a^0 est liée à la grosseur des ions mis en jeu ; plus un anion est gros et moins il peut s'approcher du cation antagoniste, en particulier si celui-ci est résinique la force de liaison sera d'autant moins forte. Ainsi dans le cas de la résine Dowex 2 le chlorate sera fixé de préférence au bromate, et celui-ci de préférence à l'iodate ⁽⁵⁹⁾.

2) Pour les cations alcalins l'explication la plus plausible parmi celles qui ont été proposées repose sur la théorie de l'hydratation des ions en solution aqueuse ⁽³²⁾, ⁽⁶⁰⁾, ⁽⁶²⁾. En effet la grosseur des cations alcalins hydratés croît quand les poids atomiques décroissent.

CHAPITRE V

Importance du gonflement dans les équilibres d'échanges.

Les résines mises dans l'eau ou dans des solutions aqueuses gonflent et fixent de l'eau : eau d'hydratation des ions dans la résine, eau libre mobile dans les mailles du réseau macromoléculaire. Cette eau pénètre dans la résine sous l'effet de forces osmotiques probablement dues à la différence des concentrations de chacun des ions dans les deux phases en présence.

Nous avons déterminé l'ordre de grandeur du gonflement par la méthode de Bonner, Argersinger et Davidson ⁽⁶³⁾ en déterminant la quantité maximum d'eau retenue par la résine dans différents états ioniques : pour chaque état ce maximum se produit dans l'eau ⁽⁴²⁾. Nos résultats n'ont pas montré une proportionnalité rigoureuse entre la

⁽⁶³⁾ O. D. BONNER, W. J. ARGERSINGER et DAVIDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 1044.

composition de la résine et la quantité d'eau fixée, proportionnalité que les auteurs ci-dessus avaient déterminée pour les échangeurs de cations.

Influence du gonflement sur la détermination de la concentration des solutions après établissement des équilibres d'échanges. — Nous avons déterminé qu'un équivalent de résine peut retenir 233 cm³ d'eau au maximum. Si l'on considère que la capacité de 1 g de résine à l'état sec est de 2,3 milliéquivalents, le volume d'eau maximum retenu par gramme de résine est de 0,54 cm³. Dans nos expériences à l'équilibre, pour 1 g de résine nous avons employé des volumes de solution variant de 10 cm³ à 300 cm³. Nous voyons donc que le gonflement peut introduire une erreur qui est au maximum de 5 p. 100 dans le cas où le volume de solution utilisé est de 10 cm³, et de 0,2 p. 100 dans le cas où le volume est de 300 cm³; ce qui montre que lorsqu'on emploie un volume de solution assez important par rapport au poids de résine, l'erreur entraînée par le gonflement n'a que peu d'influence sur la détermination de la concentration des solutions.

En effet nous n'avons considéré que les erreurs maximum possibles. Or nous avons vu dans la description de l'étude des équilibres que la résine employée contenait déjà de l'eau (en moyenne 30 p. 100) bien que nous n'ayons considéré que son poids sec. Naturellement cette eau contenue dans la résine initiale vient en diminution sur l'eau de gonflement déterminée comme provenant de la solution, ce qui ramène l'erreur maximum possible sur la détermination de la concentration à environ 2 p. 100 dans le cas le plus défavorable.

La plupart des études ont été faites en présence de 100 cm³ de solution, l'erreur maximum possible dans ces cas n'est plus que de 0,2 p. 100, et pour les expériences en présence de 300 cm³, de 0,06 p. 100.

TROISIÈME PARTIE

INTRODUCTION

Nous avons vu que la loi d'action de masse appliquée aux équilibres des ions oxyhalogénés et hydroxyles entre résine fortement basique et solution d'halogénate aboutissait à la relation :

$$k_1 = K_a \frac{(\gamma_{\text{OH}})_R \cdot (\gamma_{\text{XO}_3})_S}{(\gamma_{\text{XO}_3})_R \cdot (\gamma_{\text{OH}})_S}$$

K_a étant la constante thermodynamique d'équilibre et γ les coefficients d'activité des ions dans la résine et dans la solution.

Si nous pouvions connaître les coefficients d'activité des ions dans la résine et dans la solution nous pourrions en déduire la valeur de K_a .

Comme les échanges portent sur des ions monovalents les différents équilibres correspondant à la même concentration de la solution initiale ne provoquent pas de changement dans la force ionique de la solution. seuls varient les rapports des quantités d'halogénate et de potasse en présence. Si nous connaissions les coefficients d'activité des mélanges d'halogénates et de potasse à force ionique constante nous aurions le rapport $(\gamma_{\text{XO}_3})_s/(\gamma_{\text{OH}})_s$, l'approximation de Boyd ⁽³²⁾ permettrait ensuite de calculer le rapport des coefficients d'activité des ions dans la résine en supposant que les ions y forment une solution solide.

Les coefficients d'activité des ions dans les mélanges d'halogénate et de potasse à force ionique constante n'ont pas encore fait l'objet de mesures potentiométriques ; par contre ceux des mélanges de chlorure et de potasse ont été déterminés par Harned et Owen ⁽⁶⁴⁾ pour des solutions molaires.

Nous avons donc étudié les équilibres des ions chlorures et hydroxy-les entre une résine fortement basique et une solution de chlorure de concentration molaire.

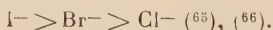
CHAPITRE PREMIER

Historique. — Des résultats ont été donnés concernant les équilibres $\text{Cl} - \text{OH}$ sur résines échangeuses d'anions :

1) Sur les résines faiblement basiques les ordres de fixation trouvés pour les ions halogénés sont variables :



2) Sur les résines fortement basiques ils sont les suivants :



Wheaton et Bauman ⁽⁶⁶⁾ ont étudié l'échange $(\text{RCl} + \text{NaOH})$ sur Dowex 2 et tracé l'isotherme d'équilibre des anions en partant de solutions normale et décimale, présumant que la théorie de Gregor ⁽¹²⁾ est applicable. Cette théorie considère que le coefficient d'échange ne dépend pas de la force ionique de la solution mais des fractions ioniques présentes sur la résine (fig. 12).

⁽⁶⁴⁾ HARNED et OWEN, *Physical Chemistry of electrolytic solutions*, Reinhold, 1950.

⁽⁶⁵⁾ F. K. LINDSAY et J. S. D'AMICO, *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 1085.

⁽⁶⁶⁾ R. M. WEATON et W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 1088.

Etude de l'équilibre Cl—OH
entre la résine Dowex 2 en état basique
et une solution molaire de chlorure de potassium.

Nous avons opéré de la même façon que pour les équilibres avec les solutions d'halogénates ; nous avons utilisé une solution de chlorure de potassium de titre 1,023 N, nous avons déterminé pour chaque équilibre le titre final de la solution en chlorure ainsi que son titre en potasse.

Nous avons trouvé que les différences entre les forces ioniques des solutions initiales et finales sont compatibles avec un échange stoechiométrique des anions considérés.

Nous avons calculé la répartition de l'ion chlorure dans la résine et dans la solution, et nous avons porté (fig. 11) les points représentatifs de nos résultats ainsi que la courbe théorique de répartition correspondant à l'une de nos expériences ($k_1 = 0,21$).

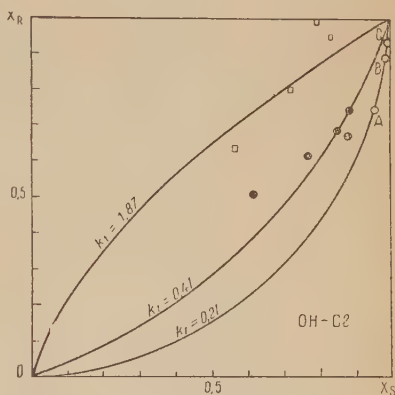


Fig. 11.

Discussion des résultats. — 1) Les points représentatifs expérimentaux se placent bien sur la courbe théorique. Cependant il aurait été intéressant d'effectuer des expériences permettant d'obtenir des valeurs de X_R comprises entre zéro et 0,77 (cette valeur étant la plus faible que nous ayons utilisée). Pour obtenir ce résultat il aurait fallu avoir des rapports V/m compris entre zéro et 30 ; ce qui pratiquement n'est pas réalisable dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

2) Dans nos propres expériences l'équilibre réalisé est le suivant :



tandis que l'équilibre correspondant aux expériences de Wheaton et Bauman peut être représenté par :



Wheaton et Bauman obtenaient une répartition de l'anion hydroxyle conforme aux résultats portés sur la figure 12 : la valeur de k_1 correspondant à la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (b) devrait

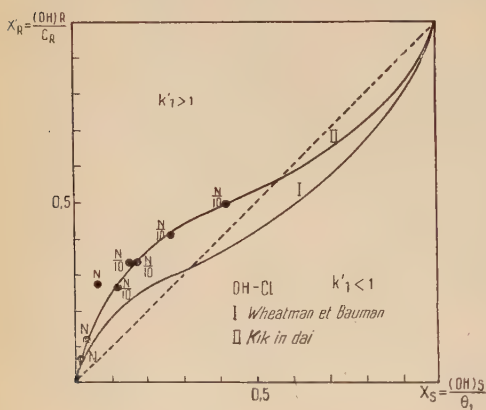


Fig. 12.

être égale à $1/k_1$, si k_1 correspond à la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (a). En effet seuls les anions OH^- et Cl^- prennent part aux équilibres (a) et (b).

Nous obtenons dans nos expériences des valeurs de $X_R = (\text{Cl})_R / C_R$ et $X_S = \theta_2 / \theta_1$ tendant vers l'unité quand le volume de solution utilisé croît, et une valeur de k_1 inférieure à 1.

Nous pouvons déterminer des valeurs de

$$X'_R = (\text{OH})_R / C_R$$

et $X'_S = (\text{OH})_S / \theta_1$, ces nou-

velles valeurs tendent vers zéro quand le volume de solution croît ; et puisque $k'_1 = 1/k_1$ et que k_1 est inférieur à 1, on doit avoir k'_1 supérieur à 1. Ceci est conforme aux résultats de Wheaton et Bauman pour la première partie de la figure 12.

Pour pouvoir interpréter nos résultats en fonction de ceux des auteurs précédents nous avons également effectué une série d'expériences en nous servant d'une solution de chlorure de potassium 0,1 N.

Equilibre OH — Cl entre résine basique Dowex 2 et une solution de chlorure de potassium 0,1025 N. — La détermination des titres en chlorure et en potasse de la solution finale a décelé pour chaque équilibre un changement de la force ionique de la solution ; la solution primitivement 0,1025 N devient égale à 0,0946 N ; 0,0956 N ; 0,0958 N ; 0,0952 N ; 0,0975 N pour les expériences effectuées avec des volumes de solution variant de 35 cm³ à 200 cm³.

Il y a en effet une différence importante entre la quantité de chlorure disparue et celle de potasse dosée ; l'excès d'ions chlorures disparus serait donc adsorbé. Cette quantité de chlorure de potassium disparue de la solution Δ (ramenée à un gramme de résine) apparaît comme directement proportionnelle à V/m .

Nous pouvons donc affirmer que dans les équilibres mettant en jeu les ions chlorures et hydroxyles à partir d'une solution initialement

décinormale il se produit à côté de l'échange une adsorption moléculaire de chlorure assez importante.

Discussion des résultats. — 1) Les points représentatifs de la totalité de la fixation se placent mal sur la courbe théorique représentant la loi d'action de masse (fig. 11, $k_1 = 1,87$) ; 2) en excluant les ions adsorbés, la loi d'action de masse donne $k_1 = 0,412$. Il se produit une augmentation de l'échange en faveur du chlorure pour les X_R inférieurs à 0,65.

3) Les résultats donnés par les équilibres peuvent être confrontés avec ceux de Wheaton et Bauman (fig. 12). Le renversement de sélectivité se produit dans nos expériences pour des fractions de l'ion hydroxyle sur la résine supérieure à 0,55, tandis qu'il se produit pour des fractions supérieures à 0,23 avec les résultats de Wheaton et Bauman. Cependant comme ces auteurs n'ont pas signalé l'adsorption moléculaire importante qui accompagne l'échange dans le cas des solutions décinormales, la fixation totale considérée comme échangée donne évidemment en répercussion une diminution de la sélectivité de la résine envers l'ion hydroxyle par rapport à nos propres résultats.

CHAPITRE II

Détermination de la constante thermodynamique d'équilibre pour les échanges portant sur les ions chlorures et hydroxyles. — Pour connaître K_a , constante thermodynamique d'équilibre des ions chlorures et hydroxyles entre la Dowex 2 et une solution molaire de chlorures, nous devons déterminer :

1) le rapport des coefficients d'activité des ions dans la solution qui permettrait de déterminer K' , tel que :

$$K' = K_a \left(\frac{\gamma_{OH}}{\gamma_{Cl}} \right) = k_1 \left(\frac{\gamma_{OH}}{\gamma_{Cl}} \right)_s,$$

2) le rapport des coefficients d'activité des ions dans la résine.

A. — Détermination du rapport des coefficients d'activité des ions dans la solution, puis de K' . — Nous avons vu qu'il était possible de considérer que l'échange des ions chlorures et hydroxyles en présence d'une solution molaire de chlorure se faisait stœchiométriquement, et qu'il ne se produisait pas de changement de force ionique de la solution décelable par nos procédés de dosage.

a) RAPPEL CONCERNANT LA VARIATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DANS UNE SOLUTION A FORCE IONIQUE TOTALE CONSTANTE ; dans une telle solu-

tion contenant un mélange de deux électrolytes (1 et 2) les coefficients d'activité satisfont en général à la relation ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁷⁾ :

$$\begin{aligned}\log \gamma_1 &= \log \gamma_1(O) - \alpha_{12} m_2, \\ \log \gamma_2 &= \log \gamma_2(O) - \alpha_{21} m_1.\end{aligned}$$

γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité moyen de 1 et 2 respectivement $\gamma_1(O)$ et $\gamma_2(O)$ sont les coefficients d'activité de 1 et 2 respectivement dans les solutions de 1 et 2 pures.

m_1 et m_2 sont les concentrations de 1 et 2 ; α est une constante.

Cette loi linéaire n'est pas toujours absolument vérifiée en particulier dans le cas d'un mélange hydroxyde-chlorure tel que celui dont nous nous sommes occupés.

Ainsi Harned et Cook ⁽⁶⁸⁾ ont trouvé que $\log \gamma_1$ et $\log \gamma_2$ ne variaient pas linéairement avec m_1 et m_2 et pouvaient être exprimés par les relations :

$$\begin{aligned}\log \gamma_1 &= \log \gamma_1(O) - \alpha_{12} m_2 - \beta_{12} m_2^2, \\ \log \gamma_2 &= \log \gamma_2(O) - \alpha_{21} m_1 - \beta_{21} m_1^2.\end{aligned}$$

b) DÉTERMINATION DE K' DANS L'ÉQUILIBRE ROH-KCl. — Harned et Cook ⁽⁶⁸⁾ donnent les valeurs des coefficients d'activité des ions OH⁻ et Cl⁻ dans un mélange molaire de chlorure de potassium et de potasse.

Dans les équilibres obtenus à partir d'une solution normale de chlorure de potassium, nous avons donc la possibilité de calculer K' tel que :

$$K' = k_1 \left(\frac{\gamma_{OH}}{\gamma_{Cl}} \right)_s.$$

1) *Calcul de k_1 .* — Dans l'expérience à l'équilibre en présence de 30 cm³ de solution nous avons $X_R = 0,77$ et $X_s = 0,94$ ce qui correspondait à une valeur de k_1 égale à 0,210.

2) *Calcul de $(\gamma_{OH}/\gamma_{Cl})_s$.* — Nous pouvons à partir du résultat précédent tracer la courbe représentative de X_R en fonction de X_s exprimant la répartition des ions chlorures entre la résine et la solution (fig. 11).

Nous avons ensuite calculé pour les concentrations en potasse m_1 considérées par Harned ⁽⁶⁸⁾ : 1) les valeurs de X_s et celles de X_R correspondantes. En effet les concentrations en potasse des solutions en équilibre avec la résine s'expriment d'après nos notations par $(1 - X_s) = m_1$; 2) nous avons calculé pour chaque valeur de m_1 le rapport γ_1/γ_2 (tableau I) qui représente dans les échanges la fraction $(\gamma_{OH}/\gamma_{Cl})_s$ puis les valeurs de K' correspondant à chaque équilibre ; les résultats sont donnés dans le tableau I.

⁽⁶⁷⁾ H. S. HARNED, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **51**, 1865.

⁽⁶⁸⁾ H. S. HARNED et M. A. COOK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1890.

TABLEAU I

Détermination de K'.

$I - X_S$	X_S	X_R	$(\gamma_{OH}/\gamma_{Cl})_S$	K'
1	0	0	1,183	0,259
0,911	0,089	0,020	1,150	0,252
0,814	0,186	0,040	1,138	0,249
0,743	0,257	0,060	1,120	0,245
0,644	0,356	0,105	1,113	0,244
0,572	0,428	0,135	1,094	0,239
0,414	0,386	0,235	1,088	0,238
0,337	0,663	0,300	1,080	0,236
0,221	0,779	0,435	1,070	0,234
0,148	0,852	0,555	1,060	0,232
0,107	0,893	0,640	1,058	0,232
0,085	0,915	0,700	1,050	0,230
0	1	1	1,054	0,231

B. — *Détermination du rapport des coefficients d'activité des ions dans la résine et de K_a constante thermodynamique.* — Pour déterminer les coefficients d'activité des ions dans la résine nous avons utilisé deux méthodes empiriques qui ont été employées l'une par Boyd ⁽³²⁾ l'autre par Hogfeld ⁽⁴⁸⁾ pour les échangeurs de cations.

I. — CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DANS LA RÉSINE PAR LA MÉTHODE DE BOYD ⁽³²⁾ POUR L'ÉCHANGE DES IONS CHLORURES ET HYDROXYLES. — La relation donnée par Boyd s'écrit avec nos notations :

$$\log K' = \log K_a + C(2X_R - 1).$$

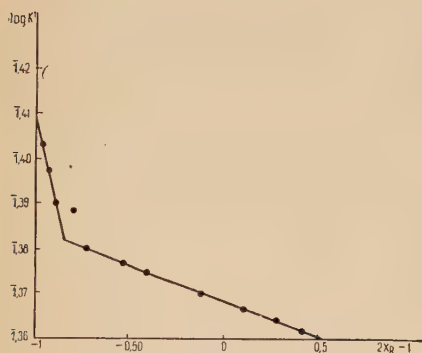


Fig. 13.

Nous trouvons figure 13 :

$$\log K_a = 1,367$$

$$\text{d'où } K_a = 0,233$$

$$C = -0,0073/0,45 = -0,0162.$$

On aura dans la résine :

$$\log (\gamma_{\text{Cl}})_R = CX_{\text{OH}}^2 = C(1 - X_R)^2$$

et :

$$\log (\gamma_{\text{OH}})_R = CX_{\text{Cl}}^2 = CX_R^2.$$

Pour $X_R = 0,1$:

$$-\log \gamma_{\text{Cl}} = 0,0131$$

et :

$$\gamma_{\text{Cl}} = 0,97.$$

Nous avons de même :

$$-\log \gamma_{\text{OH}} = 0,00016 \quad \text{et} \quad \gamma_{\text{OH}} = 1.$$

II. — CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DANS LA RÉSINE PAR LA MÉTHODE DE HOGFELD ⁽⁴⁸⁾. — Nous avons avec nos notations :

$$d \log (\gamma_{\text{OH}})_R = X_R d \log K'$$

et :

$$d \log (\gamma_{\text{Cl}})_R = (X_R - 1) d \log K'$$

qui en intégrant donnent :

$$\log \gamma_{\text{OH}} = \int_{K'_1}^{K'} X_R d \log K'$$

K'_1 pour $X_R = 0$ (pur ROH),

$$\log \gamma_{\text{Cl}} = - \int_{K'_1}^{K'} (1 - X_R) d \log K'$$

K'_1 pour $X_R = 1$ (pur RCl).

Nous connaissons les valeurs de $\log K'$ correspondant aux différentes valeurs de X_R ; les logarithmes de γ_{OH} et de γ_{Cl} sont représentés par l'aire de la courbe tracée avec X_R et $\log K'$. Pour calculer ces aires nous avons employé la méthode des trapèzes. Les valeurs de γ_{Cl} et de γ_{OH} déterminées sont données figure 14.

Calcul de K_a . — On a la relation :

$$K_a = K' - \left(\frac{\gamma_{Cl}}{\gamma_{OH}} \right)_R$$

soit :

$$\log K_a = \log K' + \log (\gamma_{Cl})_R - \log (\gamma_{OH})_R.$$

La constante thermodynamique de l'équilibre OH-Cl déterminée par cette méthode est de 0,238.

Si l'hypothèse selon laquelle les coefficients d'activité des ions OH⁻ et Cl⁻ dans la résine sont indépendants de la concentration de la solution aqueuse en présence est exacte, la connaissance de K_a permet alors de déterminer le rapport des coefficients d'activité des ions dans une solution de concentration différente de celle que nous avons considérée.

En résumé, nous avons trouvé des coefficients d'activité sensiblement identiques par les deux méthodes, et une valeur de la constante thermodynamique d'équilibre égale à $0,237 \pm 0,004$.

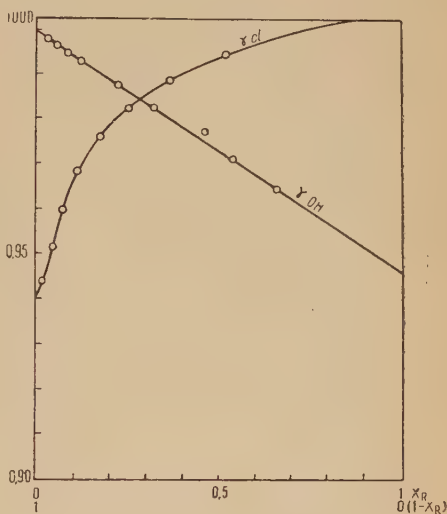


Fig. 14.

QUATRIÈME PARTIE

Séparation des halogénates.

Nous nous sommes proposé d'obtenir séparément et quantitativement l'iodate, le bromate et le chlorate contenus dans un mélange des trois anions.

CHAPITRE PREMIER

Principe de la méthode employée.

Le procédé utilisé peut être rapproché de la méthode de distillation fractionnée pour la séparation de plusieurs liquides miscibles, qui par l'emploi d'une colonne à distiller correspondant à plusieurs plateaux théoriques permet des séparations plus précises que ne donnerait une distillation simple correspondant à un seul plateau. Ici l'échange à l'équilibre serait l'analogue d'une distillation simple. La technique chromatographique, qui donne des séparations plus fines, serait l'analogue des distillations sur colonne.

Cette technique chromatographique consiste à faire passer une solution ionique sur une colonne remplie d'échangeur granulé. Suivant la séparation à obtenir on choisira : grandeur de la colonne à employer, grosseur des grains de résine, vitesse de passage de la solution, température.

La théorie de Martin et Synge ⁽⁶⁹⁾ a été appliquée à la séparation des cations sur colonne d'échangeurs, par Mayer et Tompkins ^(70 à 72).

Cette théorie constitue une méthode simple pour passer des résultats des échanges à l'équilibre aux conditions expérimentales sur colonne. Elle n'est applicable avec précision que lorsque le coefficient de distribution est indépendant de la concentration de l'ion considéré dans la solution et si la vitesse de passage de l'éluant est suffisamment faible pour qu'un équilibre entre résine et solution puisse s'établir.

Nous rappelons brièvement les relations établies par Mayer et Tompkins ⁽⁷²⁾.

1) **Coefficient de distribution d'un ion.** — Dans les expériences à l'équilibre le coefficient de distribution s'exprime ainsi (pour une masse m de résine et un volume V de solution on a : $V/m = a$; θ_1 est la concentration molaire de la solution initiale ; θ_2 est la concentration molaire de la solution finale) :

$$K_d = a \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_2} = aC.$$

⁽⁶⁹⁾ A. J. P. MARTIN et R. L. SYNGE, *Biochem. J.*, 1941, 1385.

⁽⁷⁰⁾ E. R. TOMPKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3520.

⁽⁷¹⁾ E. R. TOMPKINS, *J. Chem. Ed.*, 1949, 26, 32 ; 1949, 26, 92.

⁽⁷²⁾ S. W. MAYER et E. R. TOMPKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2866.

2) **Nombre de plateaux théoriques.** — Le nombre de plateaux théoriques peut être calculé par la méthode de Mayer et Tompkins ou approximativement par la méthode plus simple de Matheson ⁽⁷²⁾ suivant la formule :

$$p = \frac{2(C + 1)}{C} \left(\frac{F_{\max}}{W} \right)^2$$

dans laquelle : p = nombre de plateaux théoriques ;

F_{\max} = nombre de volumes V d'éluant ayant passé à travers la colonne quand on est au maximum d'élution (V étant le volume total de solution en contact avec la résine) ;

$W = 1/2$ largeur de la courbe d'élution pour une ordonnée égale à $1/e$ du maximum.

3) **Courbe d'élution.** — Cette courbe représente la variation de la concentration de l'ion élué dans la solution, en fonction du volume de solution recueilli. Si la distribution des ions sur chaque plateau est constante l'allure de cette courbe approche de celle de la *courbe normale d'erreur* quand le nombre de plateaux tend vers l'infini. En pratique comme l'a montré Tompkins la théorie des plateaux donne une approximation satisfaisante pour des colonnes qui ont de 10 à 20 plateaux seulement du moment que K_d reste constant ⁽⁷¹⁾.

Dans l'élution d'un ion la concentration maximum correspond au « C »^{ième} volume V de l'effluent.

4) **Dans la séparation de deux ions**, le volume de solution recueilli non pur (étendue de la contamination) s'exprime théoriquement par :

$$\Delta F = \frac{-2J}{p(D - E)}.$$

Pour une précision déterminée à obtenir pour la pureté du corps séparé, J , D , E sont des constantes pour les ions considérés. ΔF mesure le nombre de volumes V contaminés. On voit que ΔF est d'autant plus petit que p est plus grand, c'est-à-dire que la colonne est plus longue.

CHAPITRE II

Etude de la séparation des halogénates.

La séparation de deux ou plusieurs espèces ioniques à l'aide d'une colonne d'échangeur est fonction de nombreux facteurs : quantité et nature des ions à séparer, nature et vitesse de passage des solutions éluantes, type d'échangeur utilisé, grosseur des grains de l'échangeur.

longueur de la colonne, parfois aussi largeur de celle-ci lorsqu'il s'agit de séparer de grosses quantités, rôle de la température.

Nous voyons donc qu'une étude complète d'une séparation ionique quelconque devrait commencer par la détermination du rôle de chacun des facteurs, avant de pouvoir évaluer les conditions optima de séparation.

Cependant la théorie des plateaux de Martin et Synge appliquée par Tompkins aux colonnes de résine échangeuse d'ions permet d'évaluer le degré de précision à attendre dans la séparation de deux espèces ioniques effectuée à l'aide d'une colonne déterminée.

Avant d'entreprendre la séparation des halogénates, nous avons déterminé les coefficients de distribution des trois ions. Nous avons trouvé que dans les équilibres entre résine Dowex 2 et les solutions d'halogénates, le coefficient de distribution n'est pas constant quand on fait varier la concentration des solutions.

Pour les trois ions, K_d diminue avec la concentration, mais de manière différente : pour l'iodate, pour des concentrations comprises entre 0,05 N et 0,1 N, K_d ne varie pratiquement pas et reste voisin de 11 ; tandis que dans les mêmes conditions K_d diminue de 40 à 20 pour le bromate et de 100 à 30 pour le chlorate.

Dans les opérations effectuées sur colonne de résine le volume de solution en présence de résine ne varie pas au cours des expériences. En effet quand la colonne est préparée, la résine est répartie dans la colonne de façon régulière et homogène ; et par centimètre de hauteur de colonne, on retrouve une même quantité de résine et un même volume de solution en présence, ce qui permettra d'assurer que sur chaque plateau théorique le rapport V/m du volume de solution à la masse de résine est constant.

Quand on passe d'un plateau au suivant, la force ionique de la solution reste la même puisqu'il s'agit d'échange d'ions monovalents, mais les concentrations de l'ion à éluer varient.

Nous pouvons donc, lors de l'élution des halogénates, nous attendre à obtenir pour l'iodate, puisque K_d est constant, une courbe d'élution correspondant à la courbe théorique, c'est-à-dire présentant l'aspect de la courbe normale d'erreur, tandis que celles du bromate et du chlorate ne seront pas conformes à la courbe d'élution théorique telle que la prévoit la théorie des plateaux.

Principe de la séparation des halogénates. — Pour effectuer la séparation ionique projetée, nous avons fixé tous les anions d'un mélange A des trois halogénates de potassium sur la partie supérieure d'une colonne de résine Dowex 2 en état basique. Nous avons ensuite procédé à l'élution des trois sortes d'anions, en faisant passer sur la colonne une solution de potasse. Cette élution est caractérisée par le déplacement progressif de chacun des ions fixés primitivement à la partie supé-

rieure de la colonne. La vitesse de déplacement étant fonction du coefficient de distribution de l'ion élué, en recueillant la solution par fractions à la partie inférieure de la colonne, on pourra obtenir séparément chacun des anions contenus initialement dans le mélange A.

Mode opératoire. Colonne. — Les colonnes que nous avons utilisées avaient un diamètre intérieur voisin de 1 cm et une hauteur de 50 cm.

Résine. — La résine utilisée était calibrée par tamisage et régénérée juste avant l'emploi par le procédé habituel. La résine en état basique était lavée abondamment à l'eau bidistillée jusqu'à neutralité de l'eau effluente à la phénolphthaléine.

Remplissage de la colonne. — La pince inférieure étant fermée, on remplit la colonne d'eau bidistillée, on verse petit à petit les grains de résine de grosseur choisie, de façon à leur permettre de gonfler. On agit de temps à autre sur la pince pour éviter que l'eau ne déborde et n'entraîne les grains qui se trouvent encore en surface. La colonne est remplie d'une certaine quantité de résine Dowex 2 dont on connaît le poids sec.

Fixation du mélange ionique à séparer. — On procède à la fixation des anions à séparer sur la résine en faisant passer une solution contenant un mélange d'iodate, de bromate et de chlorate de potassium. Un essai préliminaire effectué sur une colonne de résine (gros seur 0,27-0,50) rosie à la phénolphthaléine a permis de déterminer approximativement la vitesse de passage souhaitable à donner à la solution du mélange A pour que la fixation s'effectue sur la plus faible épaisseur de résine possible.

En effet supposons que nous ayons à fixer a milliéquivalents du mélange des trois halogénates. L'épaisseur de résine b présentant un nombre de positions d'échanges correspondant à a milliéquivalents représente l'épaisseur minimum de résine sur laquelle la fixation du mélange des trois halogénates peut être effectuée.

Quand la plupart des positions d'échanges initialement occupées par des ions hydroxyles sont prises par des ions oxyhalogénés, la portion de résine correspondante sur la colonne apparaît décolorée. En tenant compte de cette décoloration on pourra déterminer la vitesse optimum de passage pour la solution contenant le mélange des ions à fixer, cette vitesse optimum sera celle qui donne la plus grande hauteur de résine décolorée; cette hauteur tendra vers l'épaisseur b définie ci-dessus. Pour 10 cm³ d'une solution contenant moins de 10 milliéquivalents par litre de chacun des sels, une vitesse de passage de 0,3 cm³

à la minute permet une fixation des anions oxyhalogénés sur une hauteur de 18 mm environ, qui correspond sensiblement au minimum calculé.

Elution. — Pour pouvoir prévoir les conditions de séparation des ions à partir des résultats des échanges à l'équilibre il faut choisir une solution éluante contenant des ions OH^- à une concentration telle que les coefficients de distribution soient constants ou tout au moins varient le moins possible.

D'autre part pour avoir une bonne séparation il est nécessaire que la vitesse de passage de la solution éluante soit telle qu'elle permette aux échanges de se faire dans des conditions qui se rapprochent de celles de l'équilibre. La vitesse d'élution doit donc être particulièrement lente, inférieure à celle couramment employée pour les échangeurs de cations.

La solution éluante est mise dans le réservoir, la vitesse de passage de la solution peut être réglée à la fois par la position du réservoir par rapport à la colonne et par deux pinces de Mohr, l'une mise sur le tube souple d'arrivée de la solution dans la colonne, l'autre sur celui de sortie.

Description des expériences effectuées. — Nous avons procédé à la fixation de la totalité des ions à séparer, puis à leur élution. Nous avons pour les trois expériences que nous décrirons les caractéristiques suivantes :

Diamètre de la colonne : 7 mm ; 10 mm ; 7 mm. Hauteur de résine gonflée : 38 cm ; 39,5 cm ; 40 cm. Grosseur de la résine utilisée : Tamis 50-27 ; 50-27 ; inférieur à 27. Poids de résine sèche : 6,23 g ; 13,36 g ; 6,77 g. Volume vrai de la résine gonflée en état « OH » (le volume spécifique de la résine en état « OH » et gonflée est de 1,66 (grosseur 50-27)) : 10,35 cm³ ; 22,18 cm³ ; 11,24 cm³. Volume total : résine + solution en contact (le volume total est égal à celui de la colonne de résine soit $\pi r^2 h$) : 14,62 cm³ ; 31,34 cm³ ; 20,11 cm³. Volume libre de solution en contact : « V » = 4,25 cm³ ; 9,16 cm³ ; 8,87 cm³.

Le total ionique fixé, en milliéquivalents, est de : 2,71 ; 4,48 ; 6,10 ; soit en IO_3^- : 0,72 ; 1,19 ; 2,10 ; en BrO_3^- : 1,26 ; 2,08 ; 2,18 ; en ClO_3^- : 0,73 ; 1,20 ; 1,82.

L'iodate et le bromate sont élués par les solutions de potasse. Le chlorate plus difficile à déplacer (puisqu'il est retenu sur la résine de préférence à l'hydroxyle) a été élué par une solution d'un anion divalent.

Résultats. — Ils sont donnés par les courbes d'élution correspondant aux trois expériences (fig. 15). L'expérience II correspond à la séparation totale des trois anions du mélange primitif employé.

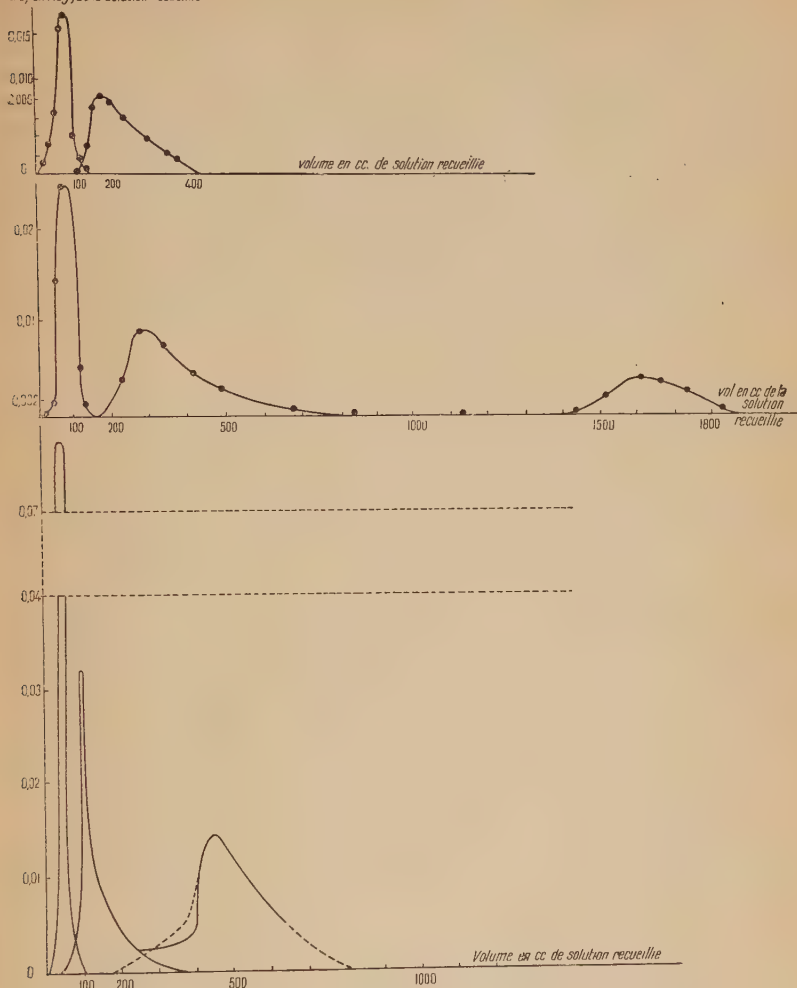
litre, en XO_3 , de la solution recueillie

Fig. 15.

Application de la théorie des plateaux, telle qu'elle est donnée par Tompkins. — En examinant les trois courbes d'élution correspondant aux trois expériences effectuées, nous constatons que seule la courbe d'élution de l'iodate a la forme de la courbe normale d'erreur. Ainsi que nous l'avons vu, une application de la théorie de Tompkins ne peut avoir lieu que si K_d reste constant dans tous les domaines de concentra-

tions qui se présentent pendant l'élution pour la paire d'ions considérée (par exemple $\text{OH} - \text{IO}_3$). Notre étude sur la variation de K_d en fonction de la concentration de l'ion considéré dans la solution nous a montré que ce critère n'est satisfaisant que dans l'échange $\text{OH} - \text{IO}_3$. Cependant même dans ce cas nous avons quand même constaté une variation très faible pouvant amener une très faible déformation de la courbe d'élution théorique dans le domaine pouvant être contaminé par la deuxième espèce d'ions élués, c'est-à-dire les ions bromates.

Nous pensons donc que la théorie de Tompkins peut être appliquée à la courbe d'élution de l'iodate avec une précision acceptable, tandis que son application pour les courbes d'élution du bromate et du chlorate peut nous donner des renseignements semi-quantitatifs sur leur séparation, sans pouvoir considérer ces chiffres comme un reflet exact de la réalité.

Calculs. — Etudions maintenant les résultats donnés par les courbes d'élution expérimentales.

Courbe I (fig. 15). — Nous allons déterminer « C » répartition de l'ion iodate entre la résine et la solution sur un plateau théorique. Cette valeur « C » est liée au coefficient de distribution à l'équilibre K_d par la relation :

$$K_d = C v / m$$

v étant le volume de solution en présence de la masse m de résine.

Calcul de « C ». — Le volume élué correspondant à la concentration maximum d'iodate dans la solution recueillie est de 68 cm^3 ; le volume libre V correspondant à la colonne utilisée est de $4,25 \text{ cm}^3$, la valeur de « C » est donc la suivante :

$$C = 68 : 4,25 = 16.$$

Calcul de K_d . — La colonne contient $M = 6,23 \text{ g}$ de résine et $V = 4,25 \text{ cm}^3$ de solution en contact, on a donc puisque le rapport m/v correspondant à un plateau est égal à M/V :

$$K_d = 16 \times 4,25 : 6,23 = 10,88.$$

Cette valeur trouvée pour K_d est bien de l'ordre de grandeur des K_d obtenus dans les études d'échanges à l'équilibre.

Calcul du nombre de plateaux théoriques correspondant à la première expérience. — Nous avons appliqué la formule de Matheson :

$$p = 2C (C + 1) / W^2 \quad (f)$$

W est exprimé en unités V ; $2W$ exprime la largeur de la courbe d'élution à la concentration B égale à $1/e$ de la concentration maximum obtenue; ici $B = 0,0177 \times 0,3678 = 0,00652 \text{ N}$.

Par lecture sur la courbe on a $2W = 48 : 4,25 = 11,30$, donc $W = 5,65$; comme $C = 16$ d'après (f) on a :

$$p = 2 \times 16 \times 17/5,62^2 = 17$$

Courbe II et III (fig. 15).

Nous avons effectué des calculs semblables aux précédents pour les deux autres expériences citées.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Avec les solutions éluantes de potasse 0,1 N; 0,2 N; 0,175 N et de sulfate 0,0; 0,1 N; 0,5 N; passant à la vitesse de : 0,27 cm³/minute; 0,20 cm³/minute; 0,10 cm³/minute pour les trois expériences, nous avons :

$$C = 16; 8,2; 5,6. K_d = 10,8; 5,6; 13,3. p = 17; 23; 44.$$

Corrections pouvant être apportées aux calculs précédents. — La théorie des plateaux est établie en supposant que la quantité totale des ions à séparer n'occupe sur la colonne qu'une hauteur faible (plateau zéro) par rapport à la hauteur totale de la résine employée. Nous avons pensé qu'il peut être intéressant d'effectuer des corrections dans nos expériences. En effet dans celles-ci la totalité des ions fixés sur la partie supérieure de la colonne peut occuper une hauteur assez importante par rapport à la hauteur totale de résine. C'est ainsi que nous avons déterminé la hauteur utile de la colonne de résine employée en enlevant de la hauteur réelle la hauteur correspondant à la bande de fixation.

Poids de résine sèche par centimètre de hauteur de colonne : 0,16 g; 0,33 g; 0,17 g. Nombre de milliéquivalents retenus par centimètre de hauteur de colonne : 0,37; 0,76; 0,39. Hauteur de colonne contenant les ions fixés : 7,3 cm; 5,8 cm; 16,6 cm. Longueur effective de la colonne : 30,7 cm; 33,7 cm; 24,4 cm. En tenant compte de la longueur effective de la colonne nous avons calculé pour chacune des expériences le nombre de plateaux théoriques correspondants.

Poids de résine sèche de la colonne « effective » : 4,91 g; 11,12 g; 4,15 g. Volume libre de solution « V' » : 3,43 cm³; 7,81 cm³; 2,52 cm³. « C » (d'après la courbe d'éluion de l'iodate) : 19,8; 9,60; 19,60. « W » (exprimé en unités « V' ») : 6,99; 2,88; 4,56. $p' = 16,8; 24,5; 39,6$.

Ces corrections qui reposent sur la détermination de la longueur effective de la colonne utilisée ne sont valables que lorsque les quantités d'ions à séparer sont encore assez faibles; lorsque ces quantités augmentent nous pouvons rapidement arriver à une quantité à partir de laquelle ces approximations ne suffisent plus, et la séparation des ions devient moins bonne.

Détermination du volume de solution recueilli « contaminé ». — Si les courbes d'élution du bromate et de l'iodate ne sont pas entièrement séparées, ce qui se traduit par un chevauchement des deux courbes, et la présence simultanée des deux ions dans une certaine fraction du volume de solution recueilli, il est possible de déterminer cette fraction. En effet nous avons vu dans la partie théorique que le volume de solution recueilli présentant une contamination supérieure à i s'exprimait par la relation :

$$\Delta F = \frac{-2J}{p(D - E)} \quad (g)$$

ΔF = volume contaminé exprimé en unités V ; $J = \text{Log } i$; p = nombre de plateaux théoriques de la colonne utilisée ; $D - E = \text{Log } C(1 + C')/C'(1 + C)$, C et C' se rapportant à l'iodate et au bromate respectivement.

ΔF représente le volume contaminé correspondant au domaine de chevauchement des deux courbes d'élution de l'iodate et du bromate. À partir des données de la courbe d'élution de l'expérience 1 et du nombre de plateaux théoriques, nous avons calculé le volume de solution recueillie qui présente une contamination supérieure à 2 p. 100 (mélange d'iodate contenant plus de 2 p. 100 de bromate jusqu'au mélange de bromate contenant plus de 2 p. 100 d'iodate). Nous avons obtenu à partir de l'équation (g), $\Delta F = 13,4$. Nous avons calculé que pour avoir une séparation telle que le volume de solution recueilli présentant une contamination supérieure à 2 p. 100 corresponde à $\Delta F = 1$, nous devrions avoir une colonne de 229 plateaux théoriques, ce qui nécessiterait une colonne 13 fois plus haute que celle que nous avons utilisée, c'est-à-dire de 4 m environ.

Discussion relative à la deuxième expérience. — La séparation des trois ions halogénés obtenue dans la deuxième expérience est pratiquement totale avec la précision que les dosages analytiques chimiques nous ont permis. C'est d'ailleurs pour augmenter la précision de ces dosages que nous avons voulu fixer une quantité plus importante du mélange ionique à séparer. Pour ne pas augmenter la longueur de la colonne nous en avons choisi une plus large : de 10 mm de diamètre.

La préparation des colonnes d'échange présente les mêmes difficultés que le garnissage des colonnes à distiller. Ainsi dans une certaine proportion nous pouvons varier la largeur de la colonne sans influencer son efficacité ; mais à partir d'une certaine augmentation ou diminution les caractéristiques de la colonne peuvent changer et ne plus donner les résultats attendus.

Nous profiterons de ces considérations sur les dimensions des colonnes pour signaler que leur remplissage peut donner aussi des difficul-

tés. En effet le rapport du diamètre des tubes et de la grosseur des grains de résine peut donner lieu, dans certains cas, à des passages préférentiels de la solution sur les parois. D'autre part un gonflement irrégulier peut se produire. Il peut provenir :

Soit du fait que la résine n'était pas toute au même degré d'humidité au moment du remplissage de la colonne, l'équilibre de gonflement ne s'établissant alors qu'après le remplissage ; soit que le remplissage de la colonne ait été effectué trop rapidement ; dans ce cas la résine gonflera très fortement dans l'espace réduit où elle se trouve.

Ces cas peuvent déterminer certains passages préférentiels de la solution qui supprimeront pratiquement l'efficacité de la colonne dans ces domaines.

En fait la colonne II ainsi que nous l'avions préparée était assimilable à la colonne I, l'amélioration de la séparation a été obtenue par la diminution de la vitesse relative d'élution.

Considérations générales se rapportant à la séparation des ions oxyhalogénés par chromatographie sur colonne d'échangeurs. — Nous avons vu que la théorie des plateaux a été établie en ne considérant que des quantités infimes de produits à séparer ; en pratique on peut considérer que cette théorie nous donne des indications très utiles mais non quantitatives. En effet l'échange ionique est déjà lui-même un phénomène très complexe dépendant de très nombreuses variantes. Celles-ci sont d'ailleurs très difficiles à maintenir constantes pour pouvoir déterminer de façon très précise le rôle de l'une d'elles sur le phénomène. Dans le cas de la séparation ionique tous ces facteurs influent directement sur le nombre de plateaux théoriques : celui-ci peut changer par la variation inopinée d'un des facteurs de l'échange.

Les facteurs qui agissent sur la variation du nombre de plateaux sont naturellement les mêmes qui influent sur l'équilibre des échanges ; comme nous l'avons vu les équilibres dépendent de la concentration de la solution, du rapport du volume de solution à la masse de résine utilisée et aussi de la grosseur des grains de résine, la durée de contact entre la résine et la solution, la température. Naturellement tous ces facteurs influenceront sur l'élution d'un ion.

Nous avons vu que dans les cas qui nous intéressent les coefficients de distribution dépendent également de la concentration. L'influence de ces facteurs est qualitativement la suivante :

TEMPÉRATURE. — L'influence de la température est très faible, mais en général un accroissement de la température accélère l'établissement de l'équilibre ionique.

TEMPS. — L'augmentation de la durée de contact facilite l'établisse-

ment de l'équilibre ; dans l'élution ce facteur s'introduit dans la vitesse de passage de la solution éluante, et si cette vitesse est suffisamment faible on peut considérer que sur les plateaux théoriques les équilibres s'établissent effectivement.

FINESSE DES GRAINS DE RÉSINE — Pour une même vitesse de passage de la solution la finesse des grains contribue à accélérer l'élution d'un ion ; ce qui se traduit par une allure plus aiguë de la courbe d'élution (voir courbe III, fig. 15).

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE MÉLANGE IONIQUE À ÉLUER par rapport à une colonne déterminée : plus la quantité considérée sera forte et moins la séparation obtenue sera fine.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ÉLUANT. — La désorption est plus rapide mais la séparation moins bonne, quand la concentration de l'éluant augmente, ceci en général.

Il faut considérer que les plateaux théoriques ne s'appliquent que pour des expériences faites *exactement dans les mêmes conditions*.

Nous donnerons comme exemple celui de la courbe III qui provient de l'élution du mélange des trois ions considérés, sur une colonne contenant une résine plus fine, colonne de mêmes dimensions sensiblement que celle utilisée dans la première expérience, mais le mélange contient environ trois fois plus d'iodate que dans l'expérience I. Les calculs nous donnent un nombre de plateaux théoriques bien supérieur à celui que nous avons dans la première expérience ; nous trouvons $p = 39,6$ au lieu de 16,8 dans le premier cas et 24,5 dans le deuxième. Mais dans ces nouvelles conditions les 39,6 plateaux ne suffisent pas pour obtenir une séparation aussi bonne que les 24,5 plateaux du deuxième cas.

En conclusion : nous avons montré que 1) en déterminant le coefficient de distribution des ions à l'équilibre nous pouvons prévoir la possibilité de séparation de deux ions sur colonne ; 2) en faisant un essai de séparation sur une colonne donnée nous pouvons calculer un nombre de plateaux théoriques spécifique de cette expérience ; et de l'importance de la contamination nous pouvons calculer le nombre de plateaux théoriques (qui n'est valable qu'exactement dans les mêmes conditions expérimentales) nécessaires pour obtenir une meilleure séparation avec la faible « contamination » qui nous semble acceptable.

Nous avons montré également que si nous changeons les conditions de travail les nombres de plateaux obtenus par les différentes expériences ne sont plus comparables.

RÉCAPITULATION DE CETTE THÈSE

Nous avons étudié la possibilité de séparer des ions oxyhalogénés par échange ionique sur les échangeurs d'anions fortement basiques Dowex 2.

Notre travail se divise en gros en deux parties :

A) Etude des équilibres entre ions oxyhalogénés et résine Dowex 2 en état basique (étude statique).

B) Essais de séparation des ions oxyhalogénés (étude dynamique).

Dans les expériences préliminaires nous avons rappelé et déterminé les différentes caractéristiques des échangeurs en général. Nous avons comparé les caractéristiques des échangeurs de cations mieux connues, avec celles des échangeurs d'anions que nous employons dans notre travail. Ainsi nous avons déterminé les capacités des résines échangeuses d'anions par les méthodes statique et dynamique, et ces déterminations nous ont montré une bonne concordance : 2,3 et 2,16 milliéquivalents par gramme de résine, compte tenu de la précision des dosages employés dans la deuxième méthode. D'autre part la mesure statique qui, pour la détermination de la capacité de la résine, revient à un titrage de celle-ci nous renseigne également sur sa basicité.

Nous avons vu que le titrage des résines fortement basiques correspond à une réaction de neutralisation d'une base forte par un acide fort ; toutefois on peut se trouver en présence sur une même résine de plusieurs groupements ioniques de basicités différentes. Ce que nous pouvons comparer au cas classique des polyacides comme l'acide phosphorique dont le titrage montre la présence de plusieurs acidités.

Nous avons ensuite déterminé le temps nécessaire à l'établissement des équilibres entre échangeurs d'anions et des solutions d'électrolytes. Pour une solution d'iodate 0,05 N et une résine fortement basique, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre ionique est de 1 heure, tandis que la moitié suffisait pour les équilibres cationiques mettant en jeu des résines fortement acides.

Pour les analyses effectuées aux cours de nos expériences nous avons employé les dosages chimiques courants des corps considérés, et par un calcul d'erreur nous avons montré la précision que nous pouvions attendre de ces dosages. Bien que les titres des solutions soient déterminés en général avec une erreur relative inférieure à 2 p. 100, la détermination du montant de l'échange est toujours moins précise, et l'erreur possible peut même être supérieure à 10 p. 100 pour les échanges portant sur des solutions concentrées (par exemple supérieure à N), ou des volu-

mes de solution importants par rapport au poids de résine utilisé, ceci du fait de la faible capacité des résines (quelques milliéquivalents par gramme de résine).

Après un très bref exposé des théories émises jusqu'à maintenant sur l'interprétation des équilibres entre échangeurs d'ions et solutions d'électrolytes, nous avons comparé la validité de ces théories dans le cas des échangeurs d'anions fortement basiques Dowex 2 vis-à-vis des solutions d'halogénates.

Nous avons fait également la comparaison entre le comportement d'un échangeur d'anions de faible basicité et celui d'une résine dite « base forte », ainsi que la comparaison entre le comportement d'une résine fortement acide et celui d'une résine fortement basique.

Ces études nous ont montré que dans le cas de la résine Dowex 2 fortement basique, on peut utiliser une équation du type Freundlich pour déterminer le taux d'halogénate retenu par la résine, tout au moins pour le cas où les concentrations des solutions sont inférieures à 0,1 N.

Nous avons trouvé que ceci était en accord :

- a) avec les résultats correspondants des expériences analogues faites avec une résine faiblement basique ;
- b) avec le comportement des résines sulfonées vis-à-vis des cations monovalents.

Il nous semble donc qu'une équation du type Freundlich est applicable de façon très générale pour les échanges d'ions monovalents sur les résines, pour de faibles concentrations des solutions utilisées.

Nous avons trouvé également que l'équation dérivée de celle de Langmuir et qui s'applique aisément pour représenter les échanges cationiques ne semble pas d'une utilisation facile et d'une interprétation sûre pour les échanges des halogénates.

D'autre part l'interprétation des échanges entre une résine fortement basique et les solutions d'halogénates par la formule de la loi d'action de masse (ou celle de Donnan) que nous avons appliquée pour les faibles concentrations, en remplaçant les activités des ions par leurs concentrations, nous a donné de bons résultats comparables à ceux des échanges des cations monovalents. Mais cette interprétation n'est pas applicable pour les équilibres entre les échangeurs d'anions de faible basicité et les halogénates.

De ces mêmes études il ressort :

- 1) que le chlorate se fixe sur la résine de préférence à l'hydroxyle, tandis que l'inverse se produit pour l'iodate et le bromate ;
- 2) que la constante k_1 de la loi d'action de masse est liée à la grosseur des ions mis en jeu, et nous avons trouvé un ordre de fixation des halogénates correspondant à cette relation, il est le suivant :



Nous avons pu constater que k_1 varie avec chaque concentration de la solution extérieure pour chaque couple ionique $\text{OH}^- - \text{XO}_3^-$ mais que la valeur de la « constante » de la loi d'action de masse ne varie pas pour chaque concentration avec le rapport volume de solution (v)/poids de résine (m) ; ce qui permet, à partir des résultats se rapportant à un équilibre, de connaître ceux correspondant à des rapports v/m quelconques.

Nous avons d'autre part souligné que bien qu'on puisse appliquer de façon générale la loi d'action de masse aux échanges d'ions oxyhalogénés comme aux échanges cationiques sur les résines à groupements actifs forts, la valeur de k_1 déterminée expérimentalement dépend pour les échangeurs sulfonés de la fraction échangée sur la résine, tandis que pour les échanges anioniques considérés k_1 est plutôt lié à la concentration de la solution employée, la fraction échangée étant plus généralement sans effet.

D'une étude sur le gonflement il ressort que bien que ce gonflement s'explique par l'établissement d'un équilibre de Donnan, il ne gêne pas l'interprétation de l'équilibre d'échange par les autres théories.

Etant donné que les coefficients d'activité des ions dans les mélanges d'halogénates et de potasse ne sont pas connus, nous avons employé l'ion chlorure dont on connaît les activités dans les mélanges analogues, pour une étude plus précise de l'application de la loi d'action de masse sur les échangeurs d'anions fortement basiques. Nous avons ainsi déterminé les coefficients d'activité des ions Cl^- et OH^- dans la résine en assimilant celle-ci à une solution binaire solide et nous avons calculé la valeur de la constante thermodynamique de l'équilibre ionique considéré, soit 0,23.

En passant de l'étude des équilibres à l'étude de la séparation des halogénates sur échangeur d'anions, après avoir déterminé les coefficients de distribution des différents halogénates, nous avons pu prévoir la possibilité de séparer ces ions par élution chromatographique sur les résines Dowex 2, et nous avons obtenu une bonne séparation pour un mélange contenant 4,5 milliéquivalents et une colonne de 23 plateaux théoriques.

En effet en appliquant la théorie de Tompkins sur la séparation des ions sur colonne, nous avons pu calculer les plateaux théoriques nécessaires à la séparation des halogénates. Ce nombre de plateaux n'est d'ailleurs valable que pour des conditions identiques d'expériences : même quantité d'ions à séparer, même concentration de la solution éluante, même vitesse de passage de cette solution.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MONOCÉTONES ET DICÉTONES ALLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES (*)

Par FRANÇOISE GAUDEMAR-BARDONE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PARTIE THÉORIQUE.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chapitre premier. — Addition de l'hydrogène sulfuré sur les cétones α - α' diacétyléniques.

- 1) Matières premières.
- 2) Thio-1 pyrones-4.
- 3) Dithio-pyrones-4.

Chapitre II. — Le dibenzoyl-allène : ses réactions d'addition sur les amines primaires et secondaires : iminopyrones, sels de pyrylium et pyridines correspondantes.

- 1) Matières premières.
- 2) Diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1.
- 3) Dibenzoyl-allène.
- 4) Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines primaires aromatiques : iminopyrones.
- 5) Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines secondaires : sels de pyrylium et pyridines correspondantes.

Chapitre III. — Une nouvelle classe de cétones : cétones α -alléniques.

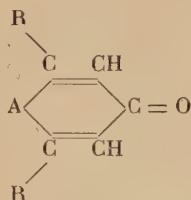
- 1) Matières premières.
- 2) Condensation du N-N-diméthylbenzamide sur les magnésiens α -acétyléniques.
- 3) Condensation du N-N-diéthylacétamide sur les magnésiens α -acétyléniques.
- 4) Condensation du N-N-diméthylformamide sur les magnésiens α -acétyléniques.
- 5) Etude des cétones aromatiques α -alléniques.
- 6) Réduction des cétones α -alléniques : alcools α -alléniques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

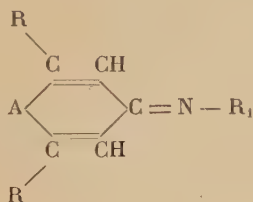
(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 avril 1958 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

L'idée première de ce travail était de généraliser l'addition sur les cétones $\alpha\text{-}\alpha'$ diacétyléniques de réactifs portant deux hydrogènes mobiles sur le même atome, ouvrant ainsi un nouvel accès aux hétérocycles :



On pouvait espérer étendre la condensation aux dérivés azotés de ces cétones diacétyléniques et atteindre ainsi des hétérocycles encore inconnus (*) :



Ces espoirs ont été couronnés d'un succès partiel : l'obtention d'imino-pyrones. Par contre des méthodes détournées ont permis de préparer pour la première fois de nouveaux hétérocycles.

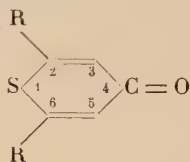
Il nous est alors apparu que la synthèse des intermédiaires posait des problèmes plus intéressants que le but initial du travail.

En particulier la condensation des amides N disubstitués avec les magnésiens α -acétyléniques devait se révéler comme une curieuse réaction complexe impliquant des transpositions nouvelles et difficilement prévisibles, et apportant une contribution importante à la connaissance des fonctions α -alléniques.

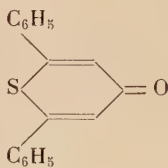
(*) La lettre A représente différents atomes : oxygène, soufre ou azote une fois substitué. Il est bien entendu que ces atomes font partie du cycle.

PARTIE THÉORIQUE

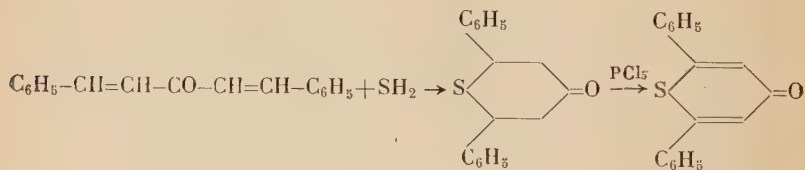
Les thio-1 pyrones-4 disubstituées symétriques :



sont connues depuis longtemps. En effet, dès 1925, Arndt et Natchwey ⁽¹⁾ préparaient la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4 :



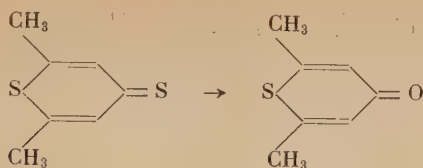
par déshydrogénéation, au moyen du pentachlorure de phosphore, de la diphényl-2-6 thiopyrannone ; cette dernière provenait de l'addition de l'hydrogène sulfuré sur la dibenzalacétone :



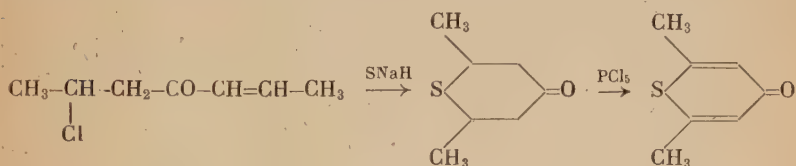
Quelques années plus tard ⁽²⁾ ils obtenaient la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 en désulfurant, par le chlorure mercurique, la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

⁽¹⁾ ARNDT et NATCHWEY, *Ber.*, 1925, **58**, 1633.

⁽²⁾ ARNDT, SCHWARTZ, MARTIUS et ARON, *Chem. Abst.*, 1948, **42**, 4178.

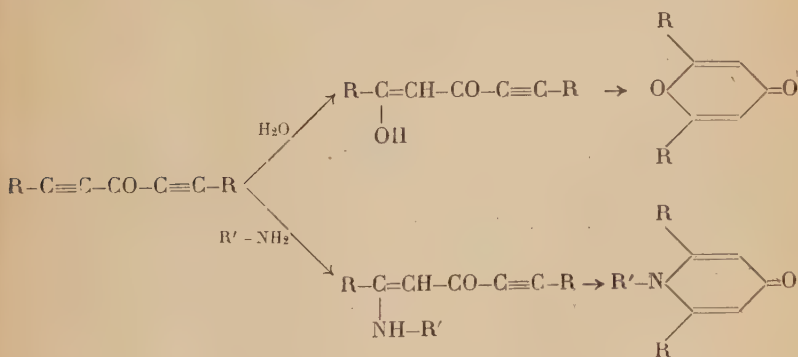


Plus récemment, Rolla et ses collaborateurs ⁽³⁾ reprenant les travaux d'Arndt, réalisèrent la synthèse de cette thio-1 pyrone-4 à partir de la β -chloropropyl-propénylcétone ; cette dernière est cyclisée par le sulfhydrate de sodium en diméthyl-2-6 thiopyrannone qui est ensuite déshydrogénée en diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 :



Nous avons cherché à obtenir ces thio-1 pyrones-4 d'une façon plus directe, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur la bisphénéthynylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-CO-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$ et sur la dipropynylcétone $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CO-C}\equiv\text{C-CH}_3$.

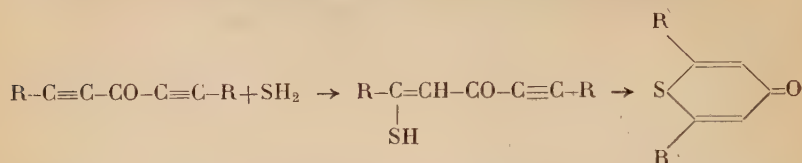
J. Chauvelier ⁽⁴⁾ a montré que les cétones α - α' diacétyléniques possèdent des propriétés additives remarquables ; en particulier elles fixent l'eau et les amines non tertiaires pour conduire, par des intermédiaires isolés ou non, respectivement aux γ -pyrones et aux γ -pyridones :



⁽³⁾ M. ROLLA, M. SANESI et G. TRAVERSO, *Ann. di Chimica*, 1952, **42**, 673.

⁽⁴⁾ J. CHAUVELIER, *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 395.

Nous pouvions donc espérer réussir l'addition de l'hydrogène sulfuré sur ces cétones, afin d'atteindre les isologues sulfurés des pyrones :



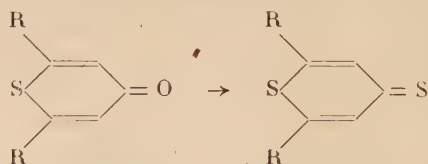
Notre hypothèse s'est révélée exacte : l'hydrogène sulfuré s'additionne à la bisphényl-2-6 et diméthyl-2-6 thio-1 pyrones-4 dont les points de fusion correspondent à ceux indiqués dans la littérature ⁽⁵⁾.

En raison de la faible basicité de l'hydrogène sulfuré, la réaction n'a pas lieu à température et pression ordinaires (*). Il est nécessaire d'opérer à chaud dans un autoclave, la cétone ayant été préalablement dissoute dans l'alcool absolu saturé d'hydrogène sulfuré.

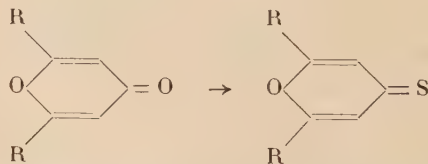
Le rendement en diméthyl-2-6 thio-1-pyrene-4 peut atteindre 90 p. 100 à partir de la dipropynylcétone. Après recristallisation dans le cyclohexane, cette thio-pyrene est incolore et fond à 104°.

Dans le cas de la bisphényl-2-6 thio-1 pyrene-4 est plus laborieuse; pour cette raison, le rendement ne dépasse pas 55 à 60 p. 100.

A la suite de ce travail, nous nous sommes proposé la préparation de dithiopyrones-4 en substituant dans les thio-1 pyrones-4 correspondantes l'oxygène du groupe carbonyle par un atome de soufre :



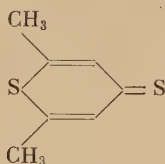
Il était logique d'envisager le pentasulfure de phosphore comme agent de substitution ; en effet Arndt et ses collaborateurs ont utilisé avec succès ce réactif pour passer des pyrones-2-6 disubstituées aux thiones pyrones correspondantes :



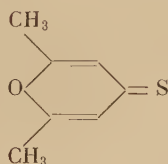
(*) J. Chauvelier a trouvé en effet que la condensation des cétones α - α' diacétyléniques sur une amine est d'autant plus difficile que cette dernière est moins basique.

(5) F. BARDONÉ, *C. R.*, 1954, **238**, 1716.

Nos essais sont restés négatifs sur la diphenyl-2-6 thio-1 pyrone-4 ; cette dernière semble se polymériser et nous n'avons pu mettre en évidence la formation de dithio-pyrone-4 attendue. Par contre, la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4, en solution dans le benzène, réagit très lentement et à chaud sur le pentasulfure de phosphore ; il en résulte la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

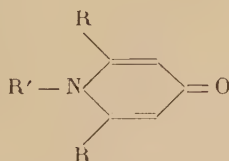


identique à celle décrite dans la littérature ⁽²⁾ (Arndt l'avait obtenue en remplaçant l'oxygène de la diméthyl-2-6 thione pyrone :



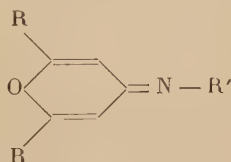
par un atome de soufre).

Eugagée dans la voie des hétérocycles de même nature que les pyridones :



mais dans lesquels le groupement N — R' et l'atome d'oxygène sont remplacés l'un et l'autre par un atome de soufre, il nous a semblé intéressant de poursuivre nos recherches dans ce domaine.

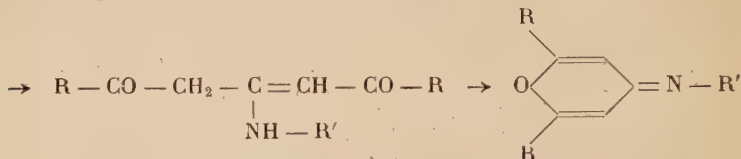
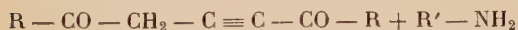
C'est pourquoi nous avons pensé à réaliser la synthèse d'une nouvelle série d'hétérocycles :



dans lesquels il y a permutation du groupement N — R' avec l'atome

d'oxygène ; nous les appellerons pour cette raison « antipyrindones » ou « iminopyrones » ⁽⁶⁾.

L'intermédiaire le plus simple pour atteindre de pareils composés nous paraissait être les dicétone α - β' acétyléniques $R - CO - CH_2 - C \equiv C - CO - R$, encore inconnues, mais dont les produits d'addition éventuels avec les amines primaires seraient susceptibles de se cycliser :

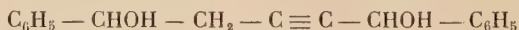


Si notre hypothèse était exacte, nous devions, en modifiant la nature de l'amine, préparer ainsi toute une série d'antipyrindones.

Deux problèmes expérimentaux se posaient donc :

- la synthèse d'une dicétone α - β' acétylénique ;
- la préparation proprement dite des iminopyrones.

La méthode la plus directe permettant de préparer une telle dicétone semblait être l'oxydation d'un glycol α - β' acétylénique $R - CHOH - CH_2 - C \equiv C - CHOH - R$. De tels composés sont connus depuis quelques années ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ et par suite de la facilité de la préparation du diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 :



nos expériences ont porté sur ce dernier.

Il était logique d'espérer que l'oxydation de ce glycol en diphényl-1-5 pentyne-2 dione-1-5 se ferait directement. Or, quel que soit :

- l'oxydant (acide chromique pur ou mélange sulfochromique) ;
- le solvant (milieu purement acétique ou milieu acéto-acétique) ;
- les concentrations et la température,

nous avons eu la surprise de constater que le produit formé, identique dans tous les cas, ne correspondait pas à la dicétone acétylénique cherchée. Nous l'avons démontré par hydrogénation.

Le composé obtenu par oxydation fixe facilement deux molécules d'hydrogène à température et pression ordinaires (catalyseurs : nickel de Raney ou platine de Vavon) ; mais le produit qui en résulte n'est pas identique à l' α - γ dibenzoyl propane :



⁽⁶⁾ F. GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, **242**, 2471.

⁽⁷⁾ M. GAUDEMAR, *C. R.*, 1951, **233**, 66.

⁽⁸⁾ M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1956, **41**, 161.

⁽⁹⁾ WISLIGENUS et RUHN, *Liebigs Ann.*, 1898, **302**, 215.

(d'ailleurs préparé directement par synthèse) qui aurait dû normalement se former si le corps de départ avait été la dicétone acétylénique attendue.

Nous avons alors pensé qu'une seule des deux fonctions alcools du diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 avait été oxydée et que l'intermédiaire isolé était un céto.

En effet, cet intermédiaire présente à la fois les caractères d'une cétone et ceux d'un alcool :

— d'une part il en dérive une phénylhydrazone et un pyrazole obtenu directement de la semi-carbazide ou de l'hydrazine (nous n'avons jamais pu isoler la semi-carbazone ou l'hydrazone car ils se cyclisent immédiatement en pyrazole) ;

— d'autre part il engendre une phényluréthane.

Comme il est normal d'admettre que la fonction alcool située en α de la triple liaison a été oxydée la première, nous avons attribué à cet intermédiaire la formule de la diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 :



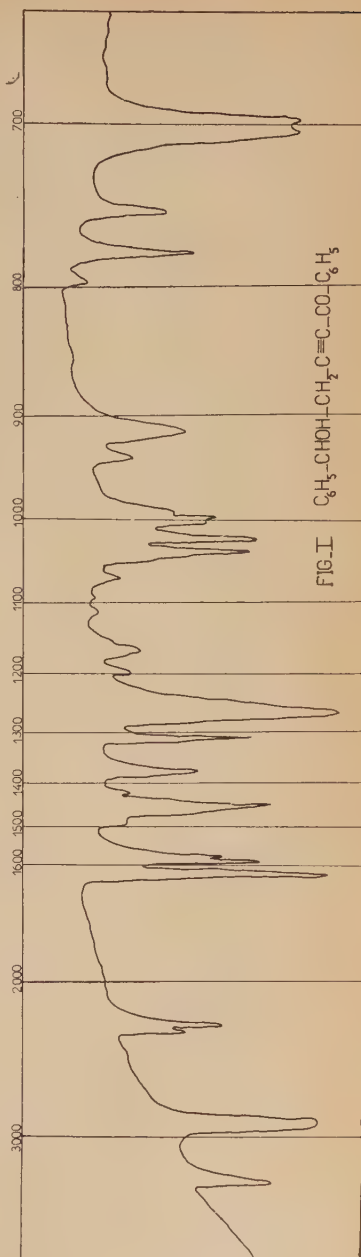
Sa structure a été confirmée par l'étude de son spectre infra-rouge (fig. 1). Ce dernier présente :

— une bande à $3\,370\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la fonction alcool ;

— deux bandes à $2\,219\text{ cm}^{-1}$ et $2\,245\text{ cm}^{-1}$ spécifiques de l'enchaînement acétylénique bisubstitué ;

— et, enfin, une bande à $1\,640\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fonction cétone.

Ce céto n'ayant jamais été signalé dans la littérature nous en avons fait une étude assez détaillée.

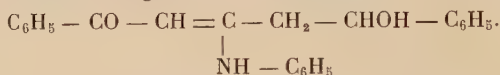


C'est un corps solide, incolore lorsqu'il est pur, et très difficile à cristalliser en raison de sa température de fusion peu élevée : F : 54°.

Son hydrogénation conduit au céto saturé correspondant :

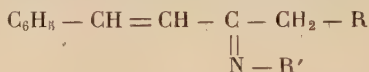


Il possède des propriétés additives comparables à celles des cétones α acétyléniques ⁽¹⁰⁾. En effet, il additionne facilement un certain nombre d'amines non tertiaires. Par exemple, chauffé avec une solution d'aniline dans le benzène il engendre un amino-éthylénique :



Nous avons préparé à partir des composés de ce type les dérivés caractéristiques de la fonction cétone.

Ces amino-éthyléniques sont relativement instables. Un chauffage prolongé dans le benzène rigoureusement anhydre les transforme, avec départ d'acide benzoïque, en imine de la cétone correspondante :

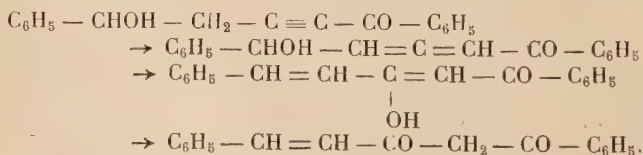


Traités, soit à chaud, soit à froid, par les acides étendus (sulfurique, chlorhydrique, ou acétique) ils engendrent, avec libération de l'amine, un solide jaune en tous points identique à celui qui prend naissance lorsqu'on cherche à hydrolyser la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ par ces mêmes acides.

Ce produit nous a longtemps intriguée, il fond à 111°, l'analyse et la détermination de son poids moléculaire montrent qu'il est isomère du céto de départ ; de plus il réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine ; enfin, il donne les réactions caractéristiques des énoles. Il nous paraissait difficile de lui attribuer une formule. Ce n'est qu'à la lumière des recherches ultérieures qu'il a été possible de résoudre ce problème. Il s'agit simplement de l' ω -cinnamoyl-acétophénone :



résultant de l'isomérisation de la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1, sous l'influence des acides, en céto allénique (*) qui subit ensuite une transposition allylique selon le schéma :

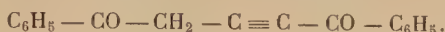


⁽¹⁰⁾ ANDRÉ, *Thèse Paris*, 1912.

(*) Le céto allénique n'a jamais pu être isolé.

En effet le produit à identifier ne présente aucune dépression de son point de fusion lorsqu'on le mélange avec un échantillon d' ω -cinnamoyl-acétophénone préparé à cet effet par une méthode décrite dans la littérature ⁽¹¹⁾.

En possession de la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 il devait être relativement facile de passer à la dicétone cherchée :



Or, l'expérience a montré qu'il en était tout autrement. Les difficultés rencontrées au cours de cette seconde étape de la préparation furent nombreuses et longtemps nos recherches dans cette voie restèrent infructueuses.

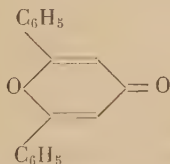
Tout d'abord l'oxydation acéto-chromique, à chaud ou à froid, entraîne la résinification du cétol acétylénique.

Nous avons alors fait appel à un agent chimique plus doux : l'isopropylate d'aluminium employé selon la technique d'Oppenauer. Ici encore nos essais restèrent négatifs. En opérant avec de l'isopropylate fraîchement distillé, et en présence d'acétone et de benzène rigoureusement anhydre, le cétol ne réagit pas, même après un chauffage très prolongé.

C'est alors que nous avons eu connaissance d'un mémoire signalant l'oxydation sulfo-chromique du phénylpropargylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ en phénylpropargylcétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ ⁽¹²⁾. Cette préparation résolvait un problème analogue au nôtre puisque dans les deux cas il s'agissait d'oxyder une fonction alcool située en β d'une triple liaison. Nous avons donc aussitôt appliqué la technique indiquée à la diphenyl 1-5 pentyne-2 ol-5 one-1. Nos premières expériences furent tout aussi infructueuses qu'avec le mélange acéto-chromique. Mais, à force de varier les conditions expérimentales, nous sommes enfin parvenue à isoler un produit cristallisé différent du cétol de départ.

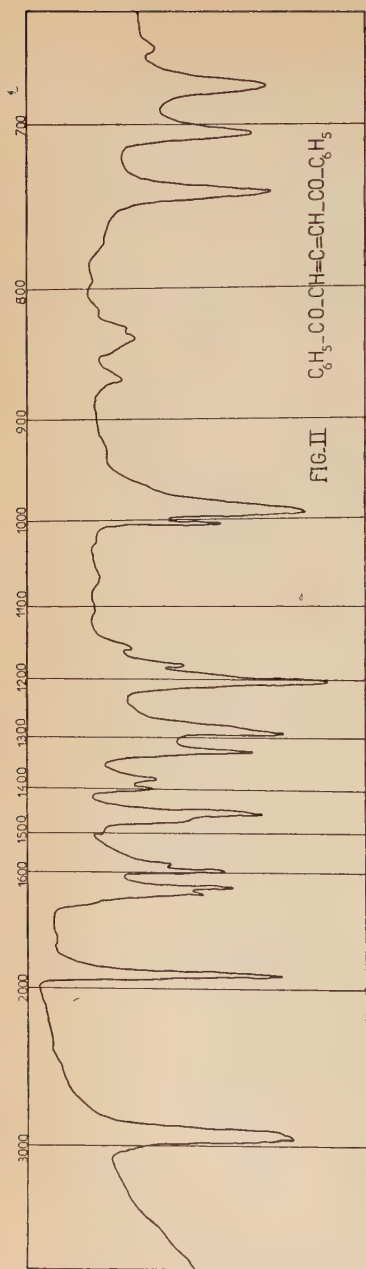
Nous exposerons dans la partie expérimentale tous les détails de l'opération, qu'il est nécessaire de suivre scrupuleusement pour mener à bien cette oxydation.

Le produit ainsi formé est un solide jaune pâle qui fond à 84° . Son analyse correspond à celle de la dicétone cherchée. Hydrolysé à chaud par l'acide sulfurique il se cyclise en diphenyl-2-6 γ -pyrone (Rendement : 40 p. 100) :



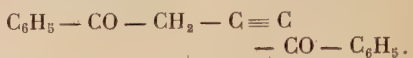
⁽¹¹⁾ H. HIEMESCH, *Ber.*, 1914, 47, 116.

⁽¹²⁾ HENBEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 4356.



propriété que possèdent également les dicétones α acétyléniques ⁽¹³⁾ et les cétones α - α' diacétyléniques ⁽⁴⁾.

D'après ces premiers résultats, nous pouvions attribuer à ce corps la formule de la diphenyl-1-5 pentyne-2 dione-1-5 :



Cependant nous avons préféré avoir une confirmation de sa structure acétylénique par une étude infra-rouge. Cette dernière s'est révélée des plus fructueuses. En effet aucune cétone allénique n'avait jamais été signalée ; l'existence d'une telle association de fonction pouvait être mise en doute jusqu'au jour où la spectrographie infra-rouge l'a incontestablement révélée ⁽¹⁴⁾.

Le spectre infra-rouge (fig. 2) ne présente aucune bande dans la région des triples liaisons bisubstituées comprise entre 2 200 et 2 300 cm^{-1} mais possède seulement une bande unique et très intense à 1 942 cm^{-1} . Deux hypothèses étaient alors possibles :

1° Abaissement considérable de la fréquence $-\text{C} \equiv \text{C}-$ en raison de la très forte conjugaison de la molécule.

2° Présence d'un enchaînement caractérisé à 1 942 cm^{-1} . La première de ces hypothèses était facile à vérifier. Il suffisait en effet de comparer ce spectre à celui d'une cétone de conjugaison très voisine. Dans ce but nous avons préparé la phényl-1 butyne-2 one $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ (*); si notre hypothèse était exacte, la fréquence acétylénique de cette cétone aurait dû être fortement abaissée. Or nous les avons

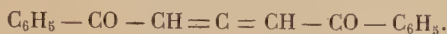
⁽¹³⁾ RUHEMANN, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 431.

⁽¹⁴⁾ F. BARDONE-GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, 242, 2471.

(*) Cette cétone a été préparée par condensation du N-N-diméthylbenzamïde sur le magnésien du propyne.

trouvées à 2 209 et 2 245 cm^{-1} . L'abaissement n'est guère que d'une vingtaine d'unités et la bande à 1 942 cm^{-1} (200 unités en dessous) ne peut pas être attribuée à une triple liaison.

Une seule hypothèse reste donc valable : comme dans notre cas, il ne peut y avoir qu'une seule structure allénique, la dicétone résultant de l'oxydation sulfochromique de la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 n'est autre que le dibenzoyl-allène :



Une telle structure doit être due à un réarrangement prototropique de la dicétone acétylénique très instable du fait de la dissymétrie de la molécule. Il ne nous a en effet jamais été possible d'isoler l'intermédiaire acétylénique. Nous n'en excluons toutefois pas l'existence ; le rendement de l'oxydation n'est que de 65 p. 100 et à côté du dibenzoyl-allène nous avons obtenu, en quantité non négligeable, une huile noirâtre (*) dont nous avons pu extraire des cristaux orangés sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Le dibenzoyl-allène est un corps très fragile. Il brunit rapidement avec le temps, mais sans changement de structure. Sous l'effet de la chaleur il se résinifie lentement, ce qui rend sa purification délicate et nécessite l'emploi d'un solvant de cristallisation à bas point d'ébullition (c'est l'éther anhydre qui nous a donné le meilleur résultat).

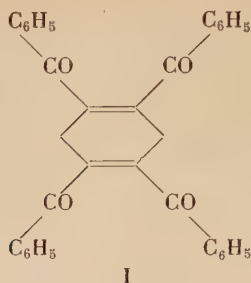
Le dibenzoyl-allène subit facilement des modifications profondes. Un simple chauffage dans l'alcool le transforme en une résine dont il est toutefois possible d'extraire une petite quantité de cristaux orangés. Ces derniers, identiques à ceux que nous avons signalés plus haut, peuvent être préparés avec un meilleur rendement (quantitatif) en laissant évaporer à température ambiante une solution acétonique de dibenzoyl-allène. Ce produit de transformation est peu soluble dans la plupart des solvants organiques ; recristallisé de l'alcool il fond à 204°. Son analyse correspond à la formule brute du dibenzoyl-allène : $(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2)_n$, et une détermination de poids moléculaire permet d'attribuer à n la valeur 2. Le spectre infra-rouge présente deux bandes cétoniques mais ne montre aucune absorption dans les régions acétylénique ou allénique.

Nous avons tenu compte de ces maigres renseignements : point de fusion élevé, donc formule vraisemblablement symétrique, spectre infra-rouge peu concluant, pour essayer d'établir la constitution du dimère.

Le maintien de la fonction cétone, que l'étude chimique confirmera, incite à voir une polymérisation sur le système allénique, et nous avons

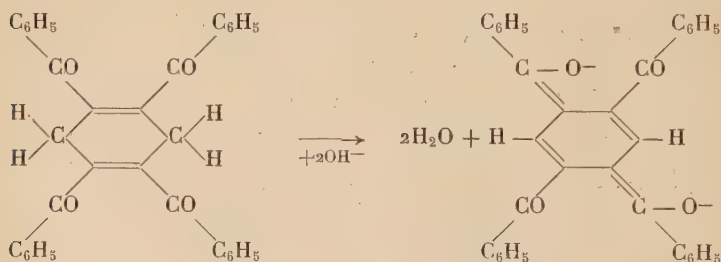
(*) En plus de ces cristaux orangés, l'huile contient peut-être un peu de dicétone acétylénique.

pensé que la formule du tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène :



correspondait bien à une telle cyclisation entre deux groupes allènes, accompagnée toutefois de migration d'atomes d'hydrogène. Evidemment une telle dimérisation des alléniques n'a jamais été signalée, mais les carbonyles peuvent fort bien être responsables de cette réaction insolite.

Quoi qu'il en soit, nous nous sommes efforcée d'apporter des arguments à la formule proposée. Le composé, orangé, et dont les solutions alcooliques sont à peine colorées, se colore en rouge vif dès que l'on passe en milieu nettement alcalin et le phénomène est parfaitement réversible. Evidemment, la formule I permet d'envisager une double énoilisation :



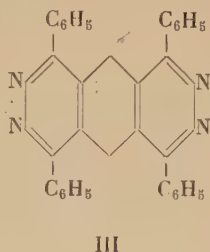
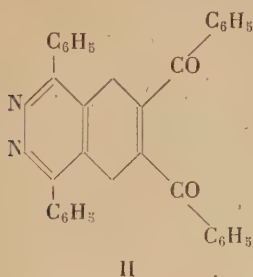
et la constitution de l'ion énoil appelle une profonde coloration, ne serait-ce que du fait de la haute mésomérie qu'il implique, la place des liaisons doubles et celle des charges négatives étant arbitraires.

La formule I fait du dimère un composé deux fois γ -dicétonique ; on peut dès lors prévoir que l'hydrazine conduira à une double cyclisation, d'autant plus facile que la double liaison du noyau cyclohexadiénique permettra l'aromatisation des cycles ainsi créés :

De fait, l'hydrazine en défaut conduit à une diazine ($C_{24}H_{24}O_2N_2$), solide jaune fondant à 164° et, en excès, à une tétrazine ($C_{34}H_{24}N_4$) jaune également, fondant à 238° .

Si la formule I est exacte, ces azines seraient respectivement le

dibenzoyl-6-7 dihydro-5-8 diaza-2-3 naphthalène (II) et le tétraphényl-1-4-5-8 dihydro-9-10 tétraza-2-3-6-7 anthracène (III) :



Bien que nous possédions peu de composés de références, les propriétés spectroscopiques des deux azines ne semblent pas en contradiction avec celles prévues pour des constitutions représentées par II et III.

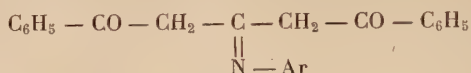
Malheureusement toutes nos tentatives pour aromatiser le dimère, soit par oxydation ménagée, soit par déshydrogénation, ont échoué jusqu'ici, alors que la formule I semblerait très favorable à un départ de H_2 , sinon spontané, du moins très facile. Il est vrai que nous pouvons difficilement prévoir l'influence des groupes CO dans cette aromatisation éventuelle.

L'obtention du dibenzoyl-allène à la place de la diphenyl-1-5 pentyne-2 dione-1-5 attendue n'empêcha pas la préparation des iminopyrones puisque la dicétone allénique montra des propriétés additives analogues à celles qu'il était logique d'envisager pour son isomère acétylénique.

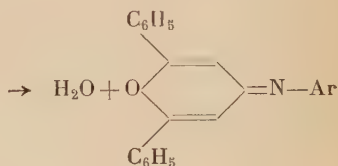
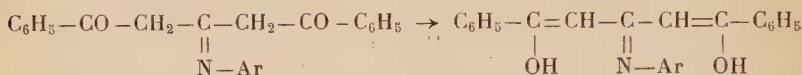
Nous avons tout d'abord cherché à condenser sur le dibenzoyl-allène l'ammoniac et diverses amines primaires aliphatiques. Dans tous les cas étudiés nos essais ont été négatifs. Lorsque la dicétone est ajoutée à une solution alcoolique d'ammoniac, de méthylamine ou d'isopropylamine, le mélange noircit fortement et il précipite des cristaux de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène, la quasi-totalité de la cétone s'étant dimérisée. De même en opérant au voisinage de 0° et en présence d'un grand excès d'alcool, le résultat est tout à fait analogue. Il faut certainement attribuer au caractère franchement basique de l'amine cette tendance à la dimérisation.

Par contre, nous n'avons eu aucune difficulté à fixer les amines primaires aromatiques sur le dibenzoyl-allène. L'addition se fait dès la température ordinaire par simple agitation des deux réactifs en solution alcoolique. L'échauffement est très modéré et les rendements sont excellents.

Une étude chimique et infra-rouge de ces produits nous a permis de leur attribuer la structure dicétonique suivante :



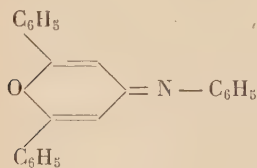
La cyclisation en iminopyrones selon le schéma ci-dessous ne se produit qu'à haute température :



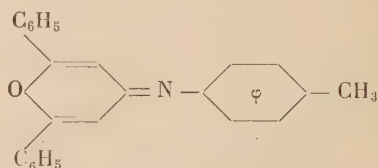
Nos premières expériences réalisées à l'ébullition dans le benzène ou le xylène, ont été négatives. Des essais systématiques, avec différents solvants, ont montré que la réaction n'avait pas lieu au-dessous de 150° et que le produit était entièrement résinifié au-dessus de 200°. Il nous a donc fallu faire choix d'un solvant dont la température d'ébullition soit comprise entre ces deux limites.

C'est la décaline qui nous a donné le meilleur résultat. Le temps de chauffage est variable suivant l'amine. Le rendement ne dépasse jamais 50 p. 100.

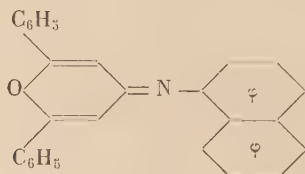
Nous avons ainsi préparé les iminopyrones correspondant à l'aniline (I), à la paratoluidine (II) et à l' α -naphtylamine (III) :



I



II



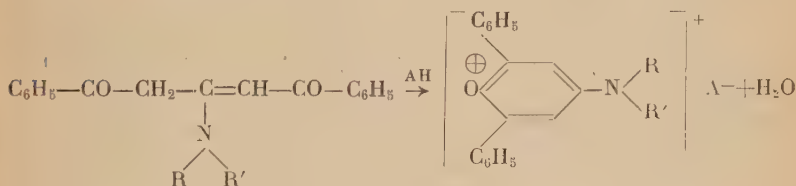
III

Ce sont des corps solides qui, recristallisés du cyclohexane, sont jaunes, la nuance évoluant du jaune très clair dans le cas de l'aniline, au jaune brun dans le cas de l' α -naphtylamine. Très stables vis à-vis des acides, ils n'ont pu être transformés, avec libération de l'amine, en diphényl-2-6 γ -pyrone.

A la suite de ce travail, nous avons cherché à savoir si les amines secondaires étaient susceptibles de donner elles aussi des produits d'addition.

La monométhylaniline et la diphenylamine se condensent lentement avec le dibenzoyl-allène avec formation de corps jaunes physiquement comparables à ceux engendrés à partir des amines primaires. Avec la pipéridine il se forme toujours, à côté du produit attendu, un peu de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène. Nous discuterons la structure de ces corps jaunes après avoir étudié leurs propriétés.

Sous le seul effet de la chaleur ils ne peuvent évidemment subir de cyclisation spontanée; nous avons pensé pouvoir la réaliser en milieu acétique, par l'acide chlorhydrique ou perchlorique. Dans de telles conditions, il y a effectivement élimination d'une molécule d'eau et formation de sels de pyrylium correspondants (*) :



dans lesquels successivement :

$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (à partir de la diphenylamine),

$\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (à partir de la monométhylaniline),

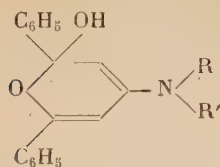
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_5\text{H}_{10}$ (à partir de la pipéridine).

Ces sels sont plus ou moins colorés suivant la nature de l'amine; incolores dans le cas de la pipéridine, ils sont franchement jaunes dans le cas de la diphenylamine. Les chlorures sont recristallisés dans un milieu d'eau et de dioxane, les perchlorates dans l'alcool pur ou aqueux. Traités par une solution de carbonate de potassium ils redonnent le produit de départ, ce qui tend à montrer que le composé d'addition est bien la pseudobase du sel de pyrylium correspondant.

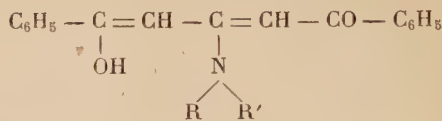
Cette pseudobase peut théoriquement exister sous trois formes : la

(*) Nous représenterons le noyau pyrylium par le schéma $\left[\text{O}^+ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right]$ la charge \oplus n'ayant pas la prétention d'exclure une mésomérie ionique.

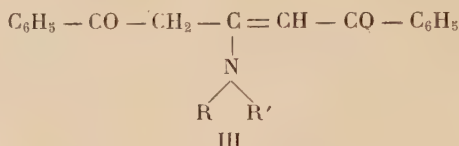
forme pyranol (I), la forme énolique (II), la forme dicétonique (III) :



I

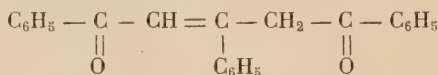


II



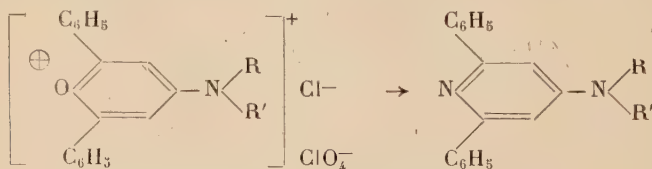
III

L'analyse infra-rouge est en faveur de la forme dicétonique. Ce résultat est en accord avec les travaux de Berson ⁽¹⁵⁾ sur la pseudobase du cation triphényl-2-4-6 pyrylium dans lesquels l'auteur concluait lui-même à la prédominance de la forme dicétonique :



Récemment, M. Siemiatycki ⁽¹⁶⁾ a trouvé dans la même série des résultats tout à fait analogues.

Ces sels de pyrylium, sous l'influence d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique de carbonate d'ammonium, sont rapidement transformés à chaud en pyridines correspondantes :



Nous avons ainsi obtenu de nouvelles pyridines.

Le dibenzoyl-allène nous permet d'envisager l'existence des mono-cétones alléniques. Nous avons donc cherché à en réaliser la synthèse car elles nous paraissaient d'autant plus intéressantes que nous pouvions les comparer aux cétones α -acétyléniques dont les propriétés additives sont connues depuis longtemps.

⁽¹⁵⁾ J. A. BERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 359.

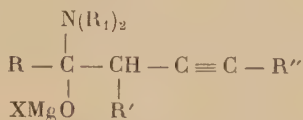
⁽¹⁶⁾ M. SIEMIATYCKI, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 189.

Nous avons songé à opposer les amides dialcoylés à l'azote, du type $R-CO-N(R_1)_2$, aux magnésiens α -acétyléniques $R'-CH-C\equiv C-R''$.

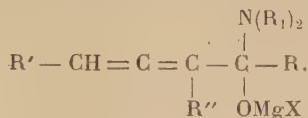
Une telle réaction était susceptible d'engendrer la cétone α -allénique correspondante par transposition propargylique⁽⁸⁾.

En effet, l'ion mésomère $R'-CH=C=C-R''$ peut réagir par l'un ou l'autre de ses pôles négatifs⁽⁸⁾ :

— la réaction normale conduit au complexe :



— la transposition propargylique à la forme allénique :

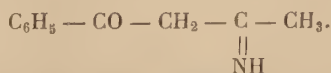


L'un ou l'autre de ces complexes perd $MgXN(R_1)_2$, cette élimination ayant lieu, soit au cours de la réaction, soit à l'hydrolyse ; cette question n'a pas été résolue, mais, de toute façon, le résultat est le même : obtention d'un mélange de cétone allénique et acétylénique.

En premier lieu, nous avons fait réagir le N-N-diméthylbenzamide sur le bromure de propargylmagnésium. De nombreux essais, opérés à différentes températures, ne nous ont jamais permis d'obtenir la phényl-propargyl-cétone ($HC\equiv C-CH_2-CO-C_6H_5$) ou la phényl-allényl-cétone ($CH_2=C=CH-CO-C_6H_5$) attendues. De plus, le résultat de la condensation est fonction de l'agent d'hydrolyse utilisé. Si cette dernière est réalisée à l'aide d'acides sulfurique ou chlorhydrique dilué nous isolons de la benzoylacétone :



Par contre l'emploi du chlorure d'ammonium conduit à la benzoyl-acétonimine :



Malheureusement ces premières expériences ne permettent pas de conclure à l'existence d'une transposition propargylique et à la formation de la phényl-allényl-cétone puisque l'une ou l'autre des cétones

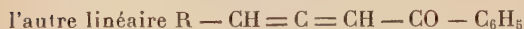
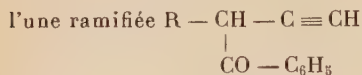
envisagées conduisent, par addition de l'eau ou de l'ammoniac, à des produits identiques.

Nous avons bien cherché la solution de cette question par l'étude infra-rouge du complexe intermédiaire ⁽⁸⁾, mais les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis de mener à bien cette étude.

Il convient cependant de signaler deux arguments en faveur de la formation de la phényl-allényl-cétone :

la phényl-propargyl-cétone (préparée directement par oxydation sulfo-chromique de l'alcool phénylpropargylique) est stable et bien cristallisée. De plus, elle ne s'hydrate pas à froid en présence d'une solution sulfurique à 30 p. 100.

Nous avons alors songé à résoudre ce problème en substituant au bromure de propargyle l'un de ses homologues $R - CHBr - C \equiv CH$. Les deux cétones éventuelles sont :



et les composés d'hydratation parfaitement différenciés.

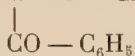
L'expérience à partir du bromo-3 butyne-1 ($CH_3 - CHBr - C \equiv CH$) met en évidence l'existence d'une transposition propargylique sans toutefois nous permettre de conclure à un mécanisme unique. Nous avons pu, en effet, caractériser à côté d'une quantité importante de résine :

l' ω propionyl acétophénone $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$ et la phényl-1 pentadiène-2-3 one $C_6H_5 - CO - CH = C = CH - CH_3$.

Le spectre infra-rouge du mélange présente une bande à $3\,472\text{ cm}^{-1}$ (forme éolique de la dicétone), une bande très large vers $1\,630\text{ cm}^{-1}$ (caractéristique de la structure β -cétonique) et une bande à $1\,953\text{ cm}^{-1}$ (spécifique de l'enchaînement allénique). De plus l' ω -propionylacétophénone a été identifié par son sel de cuivre ⁽¹⁷⁾.

Nous n'avons pu malheureusement isoler la cétone allénique à l'état pur car elle se polymérise en majeure partie à la distillation.

Nous avons alors pensé que les bromures α - α' disubstitués : $R - C \equiv C - CHBr - R'$ pouvaient peut-être engendrer des cétones α -alléniques plus stables : $R - C = C = CH - R'$.



C'est pourquoi nous avons opposé successivement :

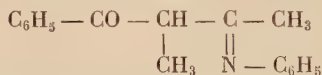
⁽¹⁷⁾ ANDRÉ, C. R., 152, 1489.

Leurs dinitro-2-4 phénylhydrazones se font normalement; nous n'avons pu, par contre, obtenir les semicarbazones (il se forme toujours le produit de condensation de deux molécules de semicarbazide).

Enfin, le spectre infra-rouge de chacune de ces cétones présente une bande forte au voisinage de 1950 cm^{-1} , région spécifique de l'enchaînement allénique.

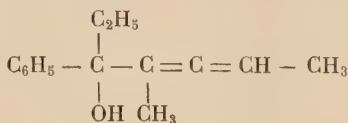
Poursuivant l'étude des propriétés chimiques de ces cétones α -alléniques, nous nous sommes plus particulièrement attachée à leur addition aux amines, leur action sur les magnésiens et les lithiens, leur réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium ou par l'isopropylate d'aluminium.

Tandis que les cétones α -acétyléniques additionnent les amines avec une extrême facilité il n'en est plus de même pour ces cétones alléniques. En effet, l'aniline en solution dans l'alcool bouillant, à pression ordinaire, demeure sans action sur la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one et la phényl-1 butyl-2 butadiène 2-3 one, même après un temps de chauffage très prolongé. Dans le cas de la phényl-1 méthyl-2 butadiène 2-3 one et dans les mêmes conditions, la réaction est extrêmement lente; il en résulte un produit jaune pâle auquel l'analyse chimique et l'étude infra-rouge permettent d'attribuer la formule :

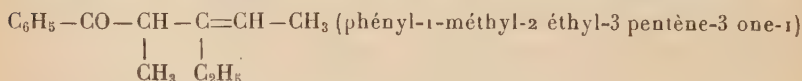


Dans les expériences suivantes nos essais ont porté sur la phényl-1 méthyl-2 pentadiène 2-3 one en raison de la facilité de sa préparation.

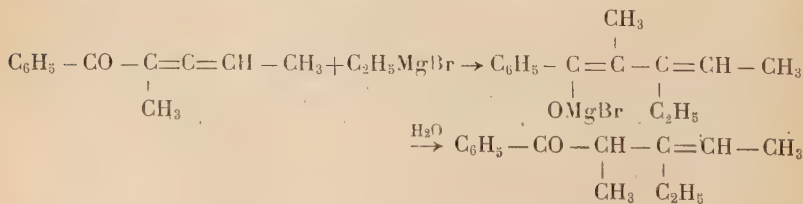
Nous avons été surpris de constater que le bromure d'éthylmagnésium réagit anormalement avec la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one : il y a en effet formation, non pas de carbinol tertiaire :



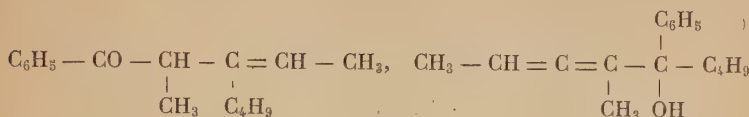
normalement attendu, mais uniquement d'une cétone β -éthylénique :



Il est facile d'expliquer ce phénomène par une addition en 1-4 :

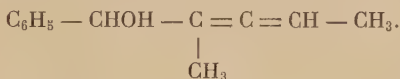


Par contre, avec le chlorure de butyl lithium le phénomène de Kholer n'est plus prépondérant. La réaction conduit au mélange de cétone et d'alcool :



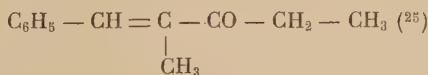
identifié par analyse chimique et spectrographie infra-rouge. Il ne nous a pas été possible dans ce cas d'isoler l'un ou l'autre de ces produits à l'état rigoureusement pur.

La littérature ne mentionnant qu'un seul exemple d'alcool α -allénique, l'heptadiène-1-2 ol-4 : $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$ ⁽²³⁾, il nous a paru intéressant de chercher à réduire la phényl-1 méthyl-2 penta-diène-2-3 one en alcool correspondant ⁽²⁴⁾ :



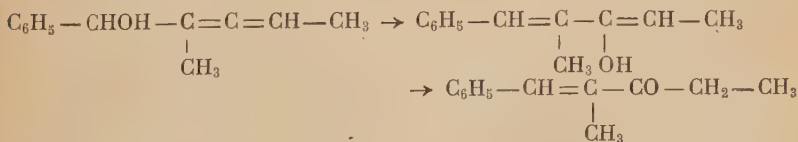
Deux réactifs permettaient d'envisager un tel résultat sans toucher aux doubles liaisons : l'isopropylate d'aluminium et l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Le premier n'a pas permis de préparer l'alcool attendu. Il se forme une cétone (isomère de l'alcool cherché) dont la dinitro-2-4 phényl-hydrazone est identique à celle de la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 :



(le point de fusion du mélange n'est pas abaissé et les spectres infra-rouges sont superposables).

Il est possible d'expliquer ce phénomène par la formation éventuelle de l'alcool allénique qui, en milieu acide, subit une transposition allylique selon le schéma :



Le second réactif (l'hydrure double d'aluminium et de lithium) conduit à des résultats variables suivant les conditions opératoires.

⁽²³⁾ W. D. CELMER et I. A. SALOMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3430.

⁽²⁴⁾ F. BARDONE-GAUDEMAR, *C. R.*, 1957, **245**, 324.

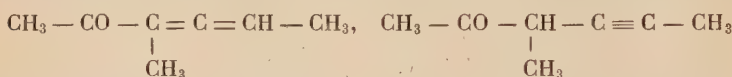
⁽²⁵⁾ VORLÄNDER, A., 1897, **294**, 296.

L'alcool allénique obtenu est souillé de quantités plus ou moins importantes de cétone de départ et de méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3. Une simple extraction à l'amidure de sodium dans l'éther permet d'obtenir l'alcool pur.

Ce dernier est facilement isomérisé sous l'influence des acides. Il est, par exemple, rapidement transformé en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 par une courte ébullition avec quelques gouttes d'acide orthophosphorique. De même traité dans l'éthanol par la dinitro-2-4 phénylhydrazine en présence de 5 p. 100 environ d'acide sulfurique, il abandonne lentement des cristaux de la dinitro-2-4 phénylhydrazone de la cétone précédente.

Après avoir obtenu des cétones aromatiques α -alléniques il était logique d'étendre la méthode de préparation à la série aliphatique. C'est pourquoi nous avons substitué le N-N-diéthylacétamide au N-N-diméthylbenzamide.

Dans le seul cas étudié, bromo-2 pentyne-3, la réaction a bien lieu avec transposition propargylique, mais le rendement en mélange des deux cétones :

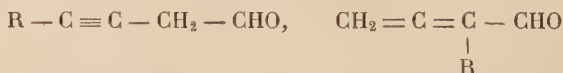


est très mauvais ; il est d'autre part extrêmement difficile de les séparer par distillation.

A la suite de cet échec, la difficulté d'accès aux bromures α -acétyléniques de départ ne justifiait pas la poursuite de ces expériences.

Nous avons enfin cherché à appliquer aux aldéhydes α -alléniques⁽²⁶⁾, encore très peu connus, la méthode de préparation utilisée dans le cas des cétones α -alléniques. Il suffisait alors de substituer le N-N-diméthylformamide au N-N-diméthylbenzamide.

Nos expériences ont été réalisées à partir du bromo-2 pentyne-3 ; la réaction conduit bien à un mélange d'acétylénique et d'allénique .



normalement attendu. Mais les rendements sont extrêmement mauvais et la fragilité de ces produits en interdit toute séparation.

Remarque. — Reprenant ce travail à partir du bromure de propargyle nous n'avons pu isoler le mélange d'aldéhyde, mais la transposition propargylique a été mise en évidence par spectrographie infra-rouge des dinitro-2-4 phénylhydrazones.

(26) FAVORSKY et TIKHOLOMOV, *J. gen. Chem. Moscow*, 1940, 10, 1501.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Addition de l'hydrogène sulfuré
sur les cétones α - α' diacétyléniques.

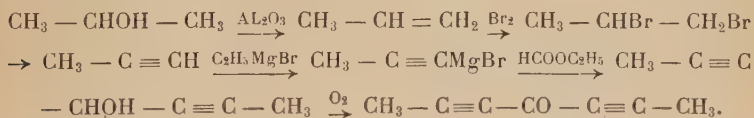
1^o Matières premières. — Nous avons préparé deux cétones α - α' diacétyléniques :

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ dipropynyl cétone.

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ bisphénéthynyl cétone.

Toutes deux avaient été obtenues par Liang (27) en oxydant les alcools correspondants ; ces derniers avaient été décrits par Jositch et ses collaborateurs (28). Elles ont fait récemment l'objet d'une très longue étude (4). Aussi, nous n'en rappellerons qu'assez brièvement la préparation.

DIPROPYNYL CÉTONE. — Nous avons effectué la série d'opérations suivante :



L'apparition du propylène sur le marché nous permet ultérieurement d'atteindre le dibromure beaucoup plus rapidement.

Le rendement en propyne, à partir du dibromure de propylène et de la potasse butylique, ne dépasse guère 70 p. 100. Le magnésien est préparé selon la méthode mise au point par Ch. Prévost et ses collaborateurs : le gaz, préalablement séché sur le chlorure de calcium, barbote bulle à bulle dans le bromure d'éthylmagnésium. Un réfrigérant à neige carbonique permet de faire rétrograder le propyne tandis que l'éthane s'élimine. Ce dispositif rend possible en quelques heures la préparation de plusieurs molécules du magnésien acétylénique sans perte de matières premières.

La condensation est faite avec un défaut de formiate d'éthyle, en refroidissant modérément ; après destruction de l'alcoolate mixte, les solutions sont claires et peu souillées d'impuretés. Une fois les traitements habituels terminés, le dipropynyl carbinol est séparé avec un rendement de 90 p. 100.

(27) LIANG, *Bull. Soc.*, 1933, **53**, 44.

(28) JOSITCH et LEBEDEV, *J. Soc. Phys. Russe*, 1910, **42**, 1494.

Une oxydation chromique, dans l'acide acétique glacial, à une température ne dépassant pas 40°, conduit à la dipropynylcétone (Rendement : 80 p. 100).

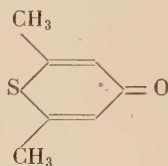
BISPHÉNÉTHYNYL CÉTONE. — La méthode de préparation est analogue à la précédente, mais le carbure de départ est le phénylacétylène. Celui-ci est obtenu facilement à partir du bromure de styrolène en éliminant une première molécule d'acide bromhydrique par l'éthylate de sodium, puis une seconde molécule par la potasse alcoolique (⁴). Le rendement par rapport au styrolène est de 72 p. 100. La réaction du formiate d'éthyle en défaut sur le magnésien du phénylacétylène permet d'atteindre le bisphénéthynyl carbinol avec un rendement de 80 p. 100.

Au cours de l'oxydation du carbinol en bisphénéthynyl cétone nous avons remarqué que lorsque l'opération est réalisée dans l'acétone, avec le minimum d'acide acétique et à une température ne dépassant pas 5°, le rendement est considérablement amélioré. Il nous a été possible, dans ces conditions, de l'élever jusqu'à 80 p. 100.

2° Thio-1 pyrones-4. — La méthode de préparation proposée ici est relativement plus rapide que celles utilisées par Arndt et ses collaborateurs. Il suffit en effet de combiner l'hydrogène sulfuré à la dipropynylcétone et à la bisphénéthynyl cétone pour avoir directement la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 ou la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4.

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYL-2-6 THIO-1 PYRONE-4 :

Diméthyl-2-6 thia-1 cyclohexacarbadiène-2-5 one-4 :



1 g de dipropynyl cétone est dissous dans 25 cm³ d'alcool absolu saturé d'hydrogène sulfuré (ce qui représente un grand excès de réactif). Le tube contenant le mélange est refroidi au voisinage de — 50°, puis scellé à la lampe avec précaution. Il est ensuite chauffé à l'autoclave très progressivement, pendant une heure, et à une température ne dépassant pas 90°.

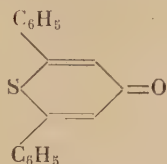
Après refroidissement à — 50° et ouverture du tube, l'hydrogène sulfuré en excès est chassé sous vide ; la solution est nettement colorée. Par lente évaporation de l'alcool des aiguilles noirâtres se déposent. Ces aiguilles sont lavées à l'éther de pétrole chaud pour éliminer les traces de dipropynyl cétone qui n'a pas réagi et ensuite recristallisées dans le cyclohexane. Après trois cristallisations successives dans ce solvant, la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 est obtenue, pratiquement incolore. F : 104°, Rendement : 90 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 60,17; H, 5,82; S, 22,04. — *Calc.* : C, 60,00; H, 5,71; S, 22,85.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 164; théorie : 140.

PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL-2-6 THIO-1 PYRONE-4 :

Diphényl-2-6 thia-1 cyclohexacarbadène-2-5 one-4



La technique préparatoire est très voisine de la précédente. Il est préférable toutefois d'opérer sur des quantités légèrement inférieures, en raison de la faible solubilité de la bisphénylthynyl cétone dans l'alcool (nous n'avons jamais réalisé la réaction sur plus de 0,750 g). D'autre part, la température de l'autoclave doit être maintenue entre 100° et 105°; il ne faut pas dépasser cette limite supérieure, au-dessus de laquelle le produit se résinifie.

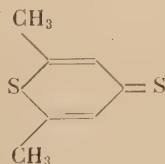
Le mélange, après réaction, est très fortement coloré. Après élimination de l'alcool sous vide le résidu, masse goudronneuse noirâtre, est chauffé un long moment avec du cyclohexane. Le produit intéressant passe alors en solution et l'évaporation du solvant laisse une poudre jaune qui n'est autre que la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4 attendue. Recristallisée dans la ligroïne, elle fond à 133°. Le rendement est médiocre, une partie du produit restant inclus dans la masse goudronneuse. Rendement : 50 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,02; H, 4,65; S, 12,15. — *Calc.* : C, 77,27; H, 4,55; S, 12,12.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 285; théorie : 264.

3° **Dithio-pyrones-4.** — Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, la transformation de la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4 en diphényl-2-6 dithio-pyrone-4 n'a pu être réalisée. Nous ne décrirons donc que la préparation de la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

Diméthyl-2-6 thio-γ thione-pyrone :



2 g de diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 dissous dans 30 cm³ de benzène sont agités avec un grand excès de pentasulfure de phosphore. Il ne se produit aucune réaction à la température ordinaire. Le mélange réactionnel est alors chauffé au bain-marie, tout en maintenant une légère agitation. La réaction se déclenche lentement et la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 n'a complètement réagi qu'au bout de 7 heures de chauffage.

Après filtration de la solution benzénique fortement colorée en violet, et évaporation du solvant, un résidu brun rouge se dépose ; il en est extrait par l'eau bouillante 1,500 g d'une poudre rouge, beaucoup moins soluble que la thio-1 pyrone-4. Cristallisée dans l'éther de pétrole puis le cyclohexane, cette poudre donne des aiguilles rouge foncé qui fondent à 115°.

Abandonnée à l'air, la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 ne tarde pas à bleuir, probablement par suite d'une oxydation. Rendement : 68 p. 100.

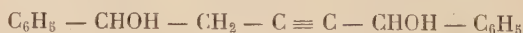
Anal. : Tr. p. 100 : C, 53,66 ; H, 5,16 ; S, 41,61. — Calc. : C, 53,84 ; H, 5,13, S, 41,03.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène 164 ; théorie 156.

CHAPITRE II

Le dibenzoyl-allène, ses réactions d'addition sur les amines primaires et secondaires : iminopyrones, sels de pyrylium et pyridines correspondants.

1° *Matières premières.* — Le diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 :



a été obtenu selon la méthode de Gaudemar ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾, par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le dimagnésien du bromure de propargyle :



Nous avons donc été amenée, au début de ce travail, à préparer successivement : le bromure de propargyle, son magnésien, puis son dimagnésien.

BROMURE DE PROPARGYLE $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Nous avons utilisé la méthode de Kirmann ⁽²⁹⁾ : estérification de l'alcool propargylique par

⁽²⁹⁾ KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 698.

le tribromure de phosphore en présence de pyridine. L'alcool employé est le produit technique à 98 p. 100. Le tribromure de phosphore est préparé par action du brome sur le phosphore rouge en suspension dans le tétrachlorure de carbone. La pyridine est préalablement séchée sur potasse.

Mode opératoire. — Se reporter aux références 29 et 8.

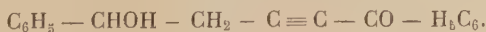
BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIUM $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{MgBr}$. — L'opération s'effectue dans un ballon équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant un balayage constant d'azote.

Le magnésium, recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre, est additionné d'une trace de chlorure mercurique et de quelques grammes de bromure de propargyle. Après un court temps de chauffage, la réaction se déclenche vivement. Le bromure de propargyle, dilué dans quatre fois son poids d'éther anhydre, est alors introduit goutte à goutte. Le ballon est refroidi par de l'eau glacée de façon à maintenir la température du mélange réactionnel au voisinage de 20°. Lorsque le magnésium a complètement disparu le réactif s'utilise comme un magnésien ordinaire.

DIMAGNÉSIE $\text{MgBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{MgBr}$. — L'appareillage est identique à celui décrit précédemment. Le bromure d'éthylmagnésium fraîchement préparé est introduit assez rapidement dans le bromure de propargyl magnésium. Le milieu est maintenu au voisinage de 20°. La plus grande partie de l'éthane se dégage et le magnésien se sépare sous forme d'une couche huileuse. La préparation est abandonnée quelques heures à la température ambiante; puis une brève ébullition suffit à éliminer les dernières traces d'éthane.

Condensation de l'aldéhyde benzoïque. — Elle s'effectue au voisinage de 0°. L'aldéhyde benzoïque, dilué dans son volume d'éther anhydre, est additionné goutte à goutte au dimagnésien. Après quelques heures d'agitation vigoureuse, le mélange réactionnel est chauffé 1 heure à la température d'ébullition de l'éther. L'alcoolate est ensuite détruit par la glace et l'acide chlorhydrique dilué, puis le glycol est extrait à l'éther. Après les traitements habituels de la phase éthérée, le diphenyl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 est isolé avec un rendement de 50 p. 100. Nous n'avons pas cherché à séparer les deux diastéréoisomères⁽⁸⁾ et à les oxyder séparément. Le glycol utilisé dans les opérations ultérieures a simplement été recristallisé deux fois dans le benzène.

2° *Diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$:



PRÉPARATION. — Dans un ballon muni d'une agitation et d'un thermomètre, 31,5 g (0,125 mol) de diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 sont dissous dans 550 cm³ d'acétone (préalablement séchée sur chlorure de calcium et purifiée sur permanganate de potassium). L'ensemble est refroidi à 0°; 12 g (0,125 mol + 50 p. 100) d'anhydride chromique en solution dans un mélange de 75 cm³ d'acide acétique glacial et de 6 cm³ d'eau distillée sont ajoutés goutte à goutte, le débit étant réglé de telle façon que la température reste au voisinage de 0°. L'addition terminée, le mélange est abandonné toute une nuit à la glacière; 200 cm³ d'éther sont ensuite introduits et le tout est jeté sur une grande quantité d'eau. Une fois la décantation terminée la phase aqueuse est éliminée. La solution étherée est lavée plusieurs fois, d'abord à l'eau, puis au bicarbonate de sodium pour éliminer entièrement l'acide acétique; elle est enfin séchée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé sous vide afin d'éviter tout chauffage. Le résidu, une épaisse huile brune, est abandonné à la cristallisation. Celle-ci est très longue; il est même bon de l'amorcer en grattant énergiquement les parois du cristalliseur. Le cétol se prend alors en une masse très dure d'où il est impossible d'extraire une liqueur mère. On récupère ainsi 25 g d'un produit qui, bien que fortement coloré, fond sensiblement au même point qu'après purification: 53° au lieu de 54°. Le rendement de cette oxydation est de 80 p. 100.

La recristallisation de la diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 est difficile en raison de son point de fusion relativement bas et de sa très grande solubilité dans la plupart des solvants organiques. Après en avoir essayé un grand nombre, le meilleur résultat nous a été fourni par le mélange éther anhydre éther de pétrole (1/3, 2/3) (*). Une fois la purification effectuée, le cétol se présente sous forme de minces feuillets incolores fondant à 54°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,64; H, 5,59. — *Calc.* : C, 81,60; H, 5,60.

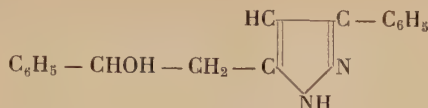
DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — a) *Phénylhydrazone* : C₂₃H₂₀ON₂ :

Sa préparation n'offre aucune difficulté : 0,500 g (2/1 000 mol) de cétone dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial est additionné à 0,500 g (2/1 000 mol) de phénylhydrazine en solution dans 5 cm³ d'acide acétique aqueux. Au bout de quelques heures il précipite une quantité importante de feuillets jaune pâle; ceux-ci fondent à 113°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 8,36. — *Calc.* : N, 8,23.

(*) La recristallisation s'accompagne d'une perte de matière très sensible (le rendement peut descendre jusqu'à 50 p. 100). C'est pourquoi nous avons généralement utilisé le cétol brut dans les réactions ultérieures.

b) *Pyrazole* : $C_{17}H_{16}ON_2$:



Il se forme par ébullition d'une solution alcoolique de cétol avec une solution aqueuse :

soit de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium,
soit d'hydrazine.

Les réactifs sont utilisés en quantité stœchiométrique. Le précipité blanc qui apparaît au refroidissement est essoré et recristallisé dans l'alcool. F : 189°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 10,53. — Calc. : N, 10,66.

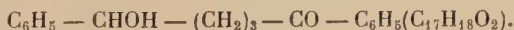
c) *Phényluréthane* : $C_{24}H_{19}O_3N$:

En abandonnant à la température ordinaire et dans un flacon bien bouché 0,500 g (2/1 000 mol) de cétol et 1 g (8/1 000 mol) d'isocyanate de phényl dans la ligroïne, il se dépose au bout de deux jours des feuillets incolores qui, recristallisés dans l'essence, fondent à 111°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,73. — Calc. : N, 3,79.

HYDROGÉNATION. — 2 g (8/1 000 mol) de diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 dissous dans 75 cm³ d'alcool absolu sont hydrogénés sur nickel de Raney, à température et pression ordinaires : en 55 minutes environ il y a absorption de 400 cm³ d'hydrogène (2 mol par mol d'accepteur). Sur platine de Vavon et dans l'acétate d'éthyle la même quantité d'hydrogène est fixée en 115 minutes.

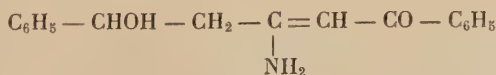
Dans les deux cas le produit final est la diphenyl-1-5 pentane ol-1 one-5 :



Recristallisé dans l'alcool il est incolore et fond à 74°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,33 ; H, 6,97. — Calc. : C, 80,31 ; H, 7,08.

CONDENSATION AVEC L'AMMONIAC ET L'ANILINE. — a) *Action de l'ammoniac.* — Composé d'addition : amino-3 diphenyl-1-5 pentène-3 ol-1 one-5 $C_{17}H_{17}O_2N$:

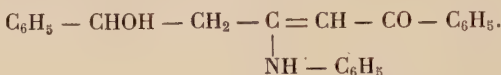


A 5 cm³ d'une solution alcoolique saturée d'ammoniac est ajouté à température ordinaire 1 g (4/1 000 mol) de cétol. Le mélange est agité

quelques instants puis abandonné une nuit. Des cristaux très légèrement jaunes se déposent; recristallisés dans le benzène ils fondent à 107°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,49; H, 6,42; N, 5,42. — Calc. : C, 76,40; H, 6,36; N, 5,24.

b) *Action de l'aniline.* — Composé d'addition : phénylamino-3 diphényl-1-5 pentène-3 ol-1 one-5 $C_{23}H_{21}O_2N$:



1 g (4/1 000 mol) de cétol est dissous dans 10 cm³ de benzène additionné de 0,400 g (4/1 000 mol) d'aniline; le mélange est porté à reflux pendant 10 minutes. Au refroidissement apparaissent des cristaux jaunes dont le point de fusion, après recristallisation dans l'alcool, est de 141°. Rendement : 90 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,36; H, 6,21; N, 4,21. — Calc. : C, 80,46; H, 6,12; N, 4,08.

HYDROLYSE. — 1 g de cétol (4/1 000 mol) en suspension dans 30 cm³ d'une solution sulfurique à 30 p. 100 est chauffé à reflux pendant quelques minutes; il se liquéfie en une masse noirâtre qui cristallise par refroidissement. Après extraction à l'éther la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Une lente évaporation du solvant laisse déposer des aiguilles jaunes d' ω -cinnamoyl-acétophénone. F : 111° (à partir de l'alcool).

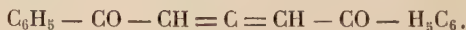
Le rendement est médiocre (30 p. 100) : une partie du produit étant perdue dans l'huile noire qui baigne les cristaux.

REMARQUES. — 1° Le composé d'addition primaire de l'aniline ou de l'ammoniac traité dans les mêmes conditions conduit également à l' ω -cinnamoyl-acétophénone avec un rendement bien supérieur (80 p. 100).

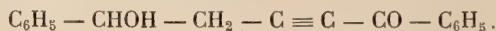
2° L'hydrolyse du cétol peut avoir lieu à température ordinaire en présence d'acide chlorhydrique à 30 p. 100, mais elle se fait beaucoup plus lentement.

Dans les deux cas l' ω -cinnamoyl-acétophénone résultant de l'hydrolyse a été identifié à un échantillon authentique préparé selon la technique de Hiemesch (11).

3° **Dibenzoyl-allène.** — Diphényl-1-5 pentadiène-2-3 dione-1-5 : $C_{17}H_{12}O_2$:



PRÉPARATION. — Elle consiste en l'oxydation sulfochromique de la diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 :



Une solution de 2,800 g d'anhydride chromique (4/100 mol + 10 p. 100) de 10 cm³ d'eau distillée et de 4 cm³ d'acide sulfurique pur est introduit goutte à goutte (1/2 heure environ) dans 10 g (4/100 mol) de cétol dissous dans 300 cm³ d'acétone (*). Il est nécessaire d'agiter fortement et de refroidir par de l'eau glacée de façon à maintenir la température du milieu au voisinage de 5°. Le mélange se colore instantanément en vert. Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 1 h 1/2 tout en maintenant toujours la température au voisinage de 5°; 200 cm³ d'éther sont ensuite ajoutés et le tout est jeté sur une grande quantité d'eau. La décantation terminée, la phase organique est lavée deux fois à l'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium. L'éther est partiellement chassé sous pression réduite jusqu'à apparition de cristaux. Ceux-ci sont immédiatement essorés et lavés à l'éther de pétrole. Il est en effet indispensable d'isoler aussitôt le dibenzoyl-allène de la liqueur mère, car sans cette séparation, l'ensemble se résinifie lorsque l'on essaie d'éliminer entièrement l'éther par lente évaporation.

Les cristaux obtenus du premier jet pèsent 7 g (rendement 70 p. 100). Ils sont très purs et utilisés tels quels dans les réactions ultérieures. Ils peuvent être recristallisés dans l'éther anhydre, mais cette purification, accompagnée d'une perte notable du produit, s'est montrée inutile. F : 84°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,27; H, 5,22; O, 12,83. — *Calc.* : C, 82,25; H, 4,83; O, 12,90.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 252, théorique 248.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 942 cm⁻¹; cétoniques : 1 635 cm⁻¹ et 1 654 cm⁻¹ à l'état solide; 1 655 cm⁻¹ et 1 665 cm⁻¹ dans le tétrachlorure de carbone.

MONO-SEMICARBAZONE. — C₁₈H₁₅O₂N₃ :

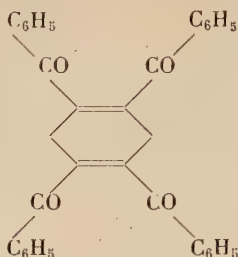
0,500 g (2/1 000 mol) de dibenzoyl-allène en solution dans 40 cm³ d'alcool absolu est additionné à 0,226 g (2/1 000 mol) de chlorhydrate de semicarbazide et 0,165 g (2/1 000 mol) d'acétate de sodium. Au bout de quelques jours il se dépose des cristaux incolores. F : 140° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,95. — *Calc.* : N, 13,77.

Les essais de préparation de la di-semicarbazone, dans les mêmes conditions mais en présence d'un excès de réactif, ont toujours été négatifs : il se forme la mono-semicarbazone identique à la précédente.

(*) Il importe que l'acétone soit préalablement séchée sur chlorure de calcium et distillée sur permanganate de potassium.

DIMÉRISATION. — Tétra-benzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène : $C_{34}H_{24}O_4$:



1° *Formation*. — Le dibenzoyl-allène se dimérise avec une facilité extrême, soit à chaud, soit à froid suivant le solvant :

— dans l'acétone la transformation se produit à température ambiante : 4 g de dibenzoyl-allène dans 25 cm³ d'acétone anhydre sont abandonnés quelques jours dans un bécher. Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant des cristaux jaune-orangé se déposent (1,850 g);

— dans l'alcool la dimérisation ne se produit qu'à la température d'ébullition du solvant et le rendement est beaucoup moins bon par suite d'une lente résinification de la dicétone (0,600 g).

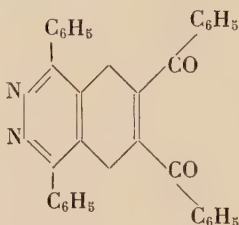
Le même composé est isolé dans les deux cas. Il fond bien et est très stable à la chaleur. Pratiquement insoluble dans l'éther il est un peu soluble dans l'alcool. F : 204° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,17 ; H, 4,78. — *Calc.* : $C_{34}H_{24}O_4$: C, 82,25 ; H, 4,83.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 539, théorique : 496.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristique : cétonique : 1 680 cm⁻¹.

2° *Réactions avec l'hydrazine*. — a) dibenzoyl-6-7 dihydro-5-8 diaza-2-3 naphthalène : $C_{34}H_{24}O_2N_2$:

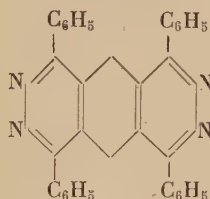


1 g de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène (2/1 000 mol) en suspension dans 40 cm³ d'alcool est agité vigoureusement à température

ambiante avec 0,065 g (2/1 000 mol) d'hydrazine à 98 p. 100. Au bout de quelques minutes le mélange devient homogène et presque aussitôt des cristaux jaune fluorescent précipitent. Ceux-ci sont essorés et recristallisés dans l'alcool. F : 164°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,24; H, 4,88; N, 5,53. — *Calc.* : C, 82,92; H, 4,87; N, 5,69.

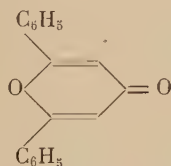
b) Tétraphényl-1-4-5-8 dihydro-9-10 tétraza 2-3-6-7 anthracène : $C_{34}H_{24}N_4$:



Le mélange de 1 g de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène et de 0,130 g (4/1 000 mol) d'hydrazine dans 40 cm³ d'alcool est porté à ébullition pendant 1 heure. Un précipité nuageux et jaune apparaît au fur et à mesure du chauffage. Essoré et recristallisé dans l'acide acétique glacial ce produit fond à 240°.

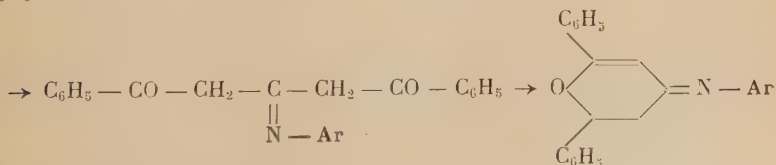
Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,84; H, 5,31; N, 11,69. — *Calc.* : C, 83,60; H, 4,91; N, 11,47.

Hydrolyse. — Diphényl-2-6 γ-pyrone :



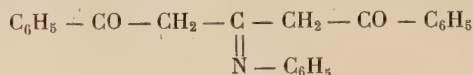
1 g de dibenzoyl-allène est ajouté à 20 cm³ d'acide sulfurique à 30 p. 100. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement le milieu est neutralisé par l'ammoniac puis extrait à l'éther. L'évaporation du solvant laisse déposer la pyrone sensiblement pure. F : 140°. Le rendement n'est que de 30 p. 100.

4° *Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines primaires aromatiques : iminopyrones :*



Les techniques préparatoires des composés d'addition et de cyclisation étant analogues pour toutes les amines, nous n'indiquerons les détails opératoires que dans le cas de l'aniline.

ACTION DE L'ANILINE. — 1) *Composé d'addition*. — Phénylimino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : $C_{23}H_{19}O_2N$:



2 g (8/1 000 mol) de dibenzoyl-allène sont dissous dans 20 cm³ d'alcool renfermant 0,800 g (8/1 000 mol) d'aniline bidistillée. Après un léger échauffement le milieu devient homogène; il apparaît alors brusquement des aiguilles jaunes. Essorées et recristallisées dans l'alcool elles fondent à 125°. Rendement : 90 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,71; H, 5,72; O, 9,30; N, 4,09. — Calc. : C, 80,93; H, 5,57; O, 9,38; N, 4,10.

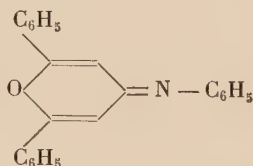
Spectre infra-rouge : absence de bandes OH et NH, bande cétonique : 1 650 cm⁻¹.

Passage à la diphényl-2-6 γ-pyrone. — A 1 g de composé d'addition primaire de l'aniline sont ajoutés 40 cm³ d'acide sulfurique à 30 p. 100. Aucune réaction ne se produit à la température ambiante même après 24 heures d'agitation. L'hydrolyse n'a lieu qu'à chaud; après 1 heure d'ébullition il se forme des aiguilles incolores. Une fois le mélange refroidi, il est neutralisé par l'ammoniaque puis repris par l'éther, L'évaporation de ce dernier conduit à la pyrone. Le rendement est quantitatif.

En substituant l'acide chlorhydrique (50 p. 100) à l'acide sulfurique, et en agitant le mélange pendant 12 heures à la température ambiante il est possible de limiter l'hydrolyse au stade de la tricétone :



2) *Composé de cyclisation*. — Diphényl-2-6 phénylimino-4 N-pyrane : $C_{23}H_{17}ON$:



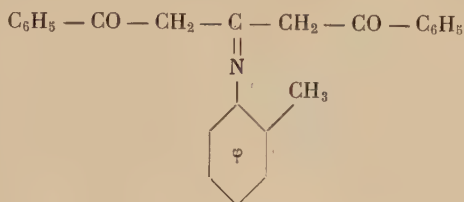
500 mg de phénylimino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 dissous dans

⁽³⁰⁾ G. SALIMAN et I. EL SAYED EL KHALY, *J. Chem. Soc.*, 1954, 60, 1755.

5 cm³ de décaline sont chauffés à reflux pendant 4 heures. La solution brunit fortement ; en se refroidissant le milieu laisse déposer des cristaux rouge sombre. Ils sont purifiés par un lavage à l'éther de pétrole et une recristallisation dans le cyclohexane ; ils se présentent alors sous la forme de petites aiguilles jaune pâle fondant à 165°. Rendement : 50 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,20 ; H, 5,30 ; N, 4,40. — *Calc.* : C, 85,40 ; H, 5,26 ; N, 4,33.

ACTION DE L'ORTHOTOLUIDINE. — 1) *Composé d'addition*. — *o*-tolyl-imino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : C₂₄H₂₁O₂N :

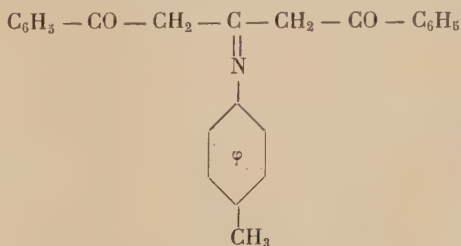


F (à partir de l'alcool) : 138°. Rendement : 77 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,87 ; H, 6,11 ; N, 3,87. — *Calc.* : C, 81,12 ; H, 5,91 ; N, 3,94.

2) *Composé de cyclisation*. — L'iminopyrone n'a pu être isolée ; même après un temps de chauffage prolongé, on retrouve toujours le produit de départ plus ou moins résinifié.

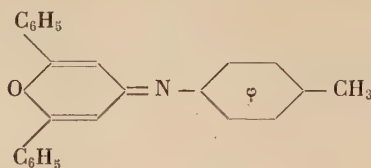
ACTION DE LA PARATOLUIDINE. — 1) *Composé d'addition* : *p*-tolyl-imino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : C₂₄H₂₁O₂N :



F (à partir de l'alcool) : 146°. Rendement : 80 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,20 ; H, 6,04 ; N, 3,79. — *Calc.* : C, 81,12 ; H, 5,91 ; N, 3,94.

2) *Composé de cyclisation* : diphenyl-2-6 tolylimino-4 N-pyrane : $C_{24}H_{19}ON$:

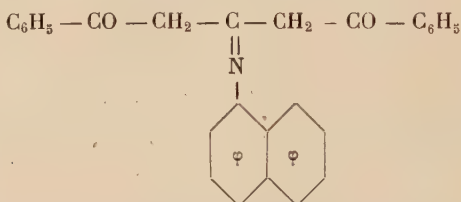


La solution du composé d'addition dans la décàline est chauffée pendant 5,30 h.

L'iminopyrone franchement jaune est cristallisé dans le cyclohexane. F : 172°. Rendement : 35 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 84,75 ; H, 5,61 ; N, 4,23. — Calc. : C, 85,45 ; H, 5,63 ; N, 4,15.

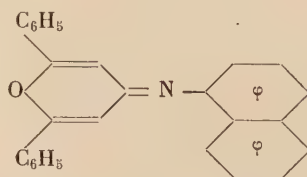
ACTION DE L' α -NAPHTYLAMINE. — 1) *Composé d'addition* : α -naphtylimino-3 diphenyl-1-5 pentadione-1-5 : $C_{27}H_{21}O_2N$:



Le corps jaune brun obtenu est très peu soluble dans l'alcool : F (à partir de l'alcool) : 163°. Rendement : 75 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,52 ; H, 5,46 ; N, 3,62. — Calc. : C, 82,86 ; H, 5,37 ; N, 3,58.

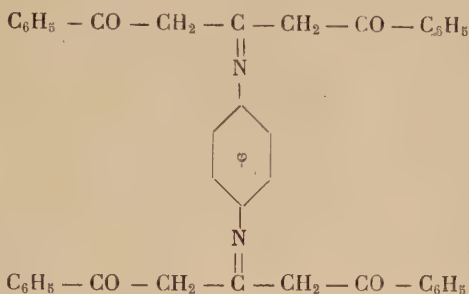
2) *Composé de cyclisation* : diphenyl-2-6 α -naphtylimino-4 N-pyrane : $C_{27}H_{19}ON$:



Reflux dans la décàline 7,30 h. F (à partir du cyclohexane) : 186°. Rendement : 40 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 86,69 ; H, 5,26 ; N, 3,81. — Calc. : C, 86,86 ; H, 5,09 ; N, 3,77.

ACTION DE LA PARAPHÉNYLÈNEDIAMINE. — 1) *Composé d'addition* résultant de la condensation de deux molécules de dibenzoyl-allène : $C_{40}H_{32}O_4N_2$:

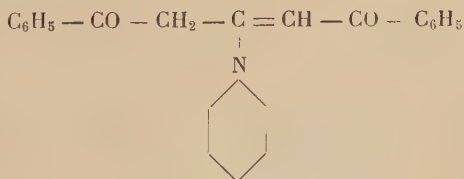


Ce produit est très fortement coloré en jaune. Insoluble à chaud dans l'alcool, le cyclohexane et le benzène, il ne cristallise que dans le toluène. F : 217°-219°. Rendement : 80 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,07 ; H, 5,52 ; N, 4,57. — *Calc.* : C, 79,47 ; H, 5,29 ; N, 4,63.

Nous n'avons pas cherché à préparer l'iminopyrone correspondante.

5° *Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines secondaires : sels de pyrylium et pyridines correspondantes.* — ACTION DE LA PIPÉRIDINE. — 1) *Composé d'addition* : pipérydyl-3 diphenyl-1-5 pentène-4 dione-1-5 : $C_{22}H_{23}O_2N$:



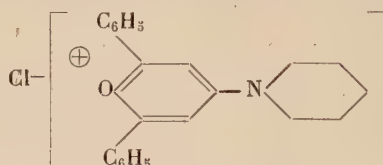
La méthode de préparation est très comparable aux précédentes, mais la fixation de l'amine sur la dicétone se fait avec formation de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène.

Dans 20 cm³ d'alcool contenant 0,340 g (4/1 000 mol) de pipéridine est ajouté 1 g (4/1 000 mol) de dibenzoyl-allène. Le mélange est agité vigoureusement ; la solution qui en résulte brunit fortement. Au bout de quelques instants des cristaux orangés précipitent. On les essore et récupère ainsi 0,200 g de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène. La solution, débarrassée de ce dimère, est abandonnée quelques heures à la température ambiante. L'alcool est alors évaporé et le résidu recris-

tallisé dans le cyclohexane. Il se dépose un produit jaune pâle. $F : 138^{\circ}$. Rendement : 63 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,10 ; H, 6,93 ; N, 4,00. — *Calc.* : C, 79,27 ; H, 6,90 ; N, 4,20.

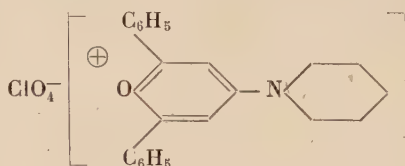
2) *Composé de cyclisation, action de l'acide chlorhydrique* : chlorure de diphényl-2-6 pipéridino-4 pyrylium : $C_{22}H_{22}ONCl$:



1 g de pipérydyl-3 diphényl-1-5 pentène-4 dione-1-5 est dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur sont ajoutées, la solution est homogène. L'acide acétique est entièrement éliminé sous pression réduite. Le chlorure précipite. Il est rapidement cristallisé dans le dioxane aqueux car un chauffage prolongé le décompose. Incolore, il fond à 235° . Le rendement est quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : H, 6,52 ; N, 3,88 ; Cl, 9,78. — *Calc.* : H, 6,25 ; N, 3,98 ; Cl, 10,09.

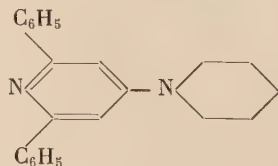
Action de l'acide perchlorique : perchlorate de diphényl-2-6 pipéridino-4 pyrylium : $C_{22}H_{22}O_5NCl$:



Le mode opératoire est analogue, mais le perchlorate précipite au cours de l'introduction de l'acide perchlorique commercial. Incolore, il fond à 294° - 295° (à partir de l'alcool). Rendement : quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,33 ; H, 5,21 ; N, 3,36 ; Cl, 8,58. — *Calc.* : C, 63,53 ; H, 5,29 ; N, 3,36 ; Cl, 8,54.

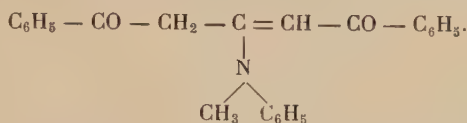
3) *Pyridine* : diphényl-2-6 N-pipéridinoamino-4 pyridine : $C_{22}H_{22}N_2$:



1 g de chlorure ou de perchlorate de diphényl-2-6 pipéridino-4 pyrylium est additionné à 20 cm³ d'une solution aqueuse saturée de carbonate d'ammonium ; il est nécessaire de chauffer et d'ajouter une certaine quantité d'alcool pour rendre le milieu homogène. Après une courte ébullition la pyridine insoluble précipite au fur et à mesure de sa formation. Incolore elle fond à 207°-208°. Rendement : quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 84,03 ; H, 7,28 ; N, 8,81. — Calc. : C, 84,08 ; H, 7,00 ; N, 8,91.

ACTION DE LA MONOMÉTHYLANILINE. — 1) *Composé d'addition* : phénylméthylamino-3 diphényl-1-5 pentène-4 dione-1-5 : C₂₄H₂₄O₂N :

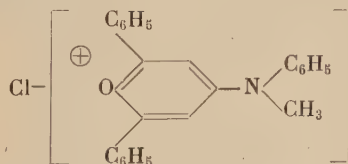


Même mode opératoire que celui employé dans le cas de l'aniline. Le dérivé est jaune ; il fond à 149° (à partir de l'alcool). Rendement : 70 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,79 ; H, 6,02 ; O, 9,02 ; N, 3,97. — Calc. : C, 81,12 ; H, 5,92 ; O, 9,01 ; N, 3,94.

2) *Composés de cyclisation* : les conditions opératoires sont identiques à celles précédemment décrites pour la pipéridine et les rendements quantitatifs.

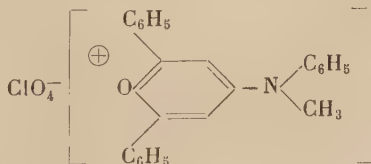
Action de l'acide chlorhydrique : chlorure de diphényl-2-6 phénylméthylamino-4 pyrylium : C₂₄H₂₀ONCl :



F : 220°-222° (à partir du dioxane aqueux).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,66 ; Cl, 9,13 ; H, 5,76. — Calc. : N, 3,74 ; Cl, 9,50 ; H, 5,35.

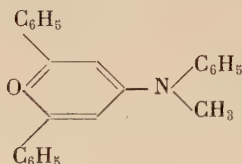
Action de l'acide perchlorique : perchlorate de diphényl-2-6 phénylméthylamino-4 pyrylium : C₂₄H₂₀O₅NCl :



F (à partir de l'alcool à 50 p. 100) : 229°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,01 ; H, 4,68 ; N, 3,19 ; O, 18,37 ; Cl, 8,24. —
Calc. : C, 65,82 ; H, 4,57 ; N, 3,11 ; O, 18,28 ; Cl, 8,11.

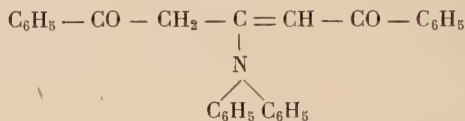
3) *Pyridine* : diphényl-2-6 N-méthylphénylamino-4 pyridine : $C_{24}H_{20}N_2$:



Préparation analogue à celle décrite pour la pipéridine mais la grande solubilité du chlorure ne rend pas nécessaire l'addition de l'alcool. F : 120° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,77 ; H, 6,00 ; N, 8,33. — *Calc.* : C, 85,71 ; H, 5,95 ; N, 8,33.

ACTION DE LA DIPHÉNYLAMINE. — 1) *Composé d'addition* : diphényl-amino-3 diphényl-1-5 pentène-4 dione-1-5 : $C_{29}H_{23}O_2N$:

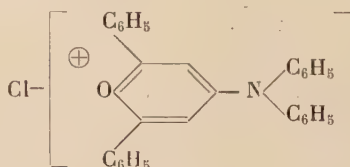


L'addition est un peu moins rapide qu'avec les autres amines secondaires, mais elle s'effectue toujours à température ambiante et dans les mêmes conditions. F (à partir de l'alcool) : 140°5. Rendement : 72 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,06 ; H, 5,71 ; N, 3,32. — *Calc.* : C, 83,45 ; H, 5,51 ; N, 3,35.

2) *Composé de cyclisation* : Les deux sels ont été préparés de la même façon que les chlorure ou perchlorate précédents.

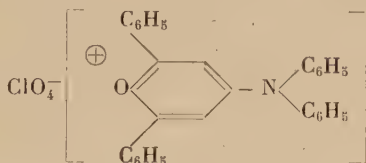
Action de l'acide chlorhydrique. — Chlorure de diphényl-2-6 diphénylamino-4 pyrylium : $C_{29}H_{22}ONCl$:



Recristallisé dans le dioxane aqueux, il commence à fondre à 200° (la fusion est complète à 208°).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,17 ; Cl, 8,11. — *Calc.* : N, 3,21 ; Cl, 8,14.

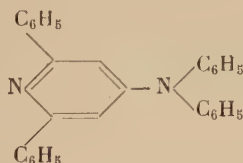
Action de l'acide perchlorique. — Perchlorate de diphenyl-2-6 diphénylamino-4 pyrylium : $C_{29}H_{22}O_5NCl$:



Jaune clair, il fond à 263° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,91 ; H, 4,47 ; N, 2,80 ; Cl, 6,56. — *Calc.* : C, 69,67 ; H, 4,40 ; N, 2,80 ; Cl, 7,10.

3) *Pyridine* : diphenyl-2-6 N-diphénylamino-4 pyridine : $C_{29}H_{22}N_2$:



F (à partir de l'alcool) : 205°-206°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,26 ; H, 5,59 ; N, 7,02. — *Calc.* : C, 87,43 ; H, 5,52 ; N, 7,02.

CHAPITRE III

Une nouvelle classe de cétones : cétones α alléniques.

1° *Matières premières.* — A) BROMURES α -ACÉTYLÉNIQUES. — Les différents bromures du type $R - C \equiv C - CHBr - R'$ ont été préparés par éthérification des alcools correspondants au moyen du tribromure de phosphore. Nous rappellerons donc en premier lieu la préparation des alcools α -acétyléniques.

Les alcools, d'ailleurs tous connus, utilisés dans ce travail, sont les suivants :

$CH_3 - CHOH - C \equiv CH$ méthyléthynylcarbinol ou butyne-1 ol-3.

$CH_3 - CHOH - C \equiv C - CH_3$ méthylpropynylcarbinol ou pentyne-3 ol-2.

$CH_3 - C \equiv C - CH_2OH$ propynylcarbinol ou butyne-2 ol-1.

$C_4H_9 - C \equiv C - CH_2OH$ hexynylcarbinol ou heptyne-2 ol-1.

PRÉPARATION DES ALCOOLS α -ACÉTYLÉNIQUES. — *Le méthyl-éthynyl-carbinol* : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ a été obtenu par de nombreux auteurs ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾. Nous avons utilisé la méthode de Hennion et Murray : action de l'acétaldéhyde sur l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide ⁽³⁵⁾.

Dans un ballon de 3 litres, bien calorifugé muni d'un agitateur central et d'un tube de grande section communiquant avec un piège (°) sont introduits 2,5 l environ d'ammoniac liquide et 92 g (4 atomes-grammes) de sodium par petits morceaux ; la solution présente une teinte bleue intense. On fait barboter un courant d'acétylène sec jusqu'à décoloration (environ 4 heures). 176 g (4 mol) d'aldéhyde acétique dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre sont alors additionnés goutte à goutte. Après quelques heures d'agitation vigoureuse, 700 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés. Lorsque la majeure partie de l'ammoniac s'est éliminée, l'alcoolate est détruit par la glace pilée sous atmosphère de gaz carbonique et la masse réactionnelle neutralisée par l'acide chlorhydrique dilué et glacé. Après élimination de l'éther, l'alcool est extrait par azéotropie. Rendement : 30 p. 100. Eb_{150mm} : 66°-67°.

Méthyl-propynyl-carbinol : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. — Nous avons préparé cet alcool par réaction de l'acétaldéhyde sur le magnésien du propyne ⁽³⁶⁾.

Les préparations du propyne et de son magnésien ont été indiquées p. 23. Pendant la condensation de l'acétaldéhyde la masse réactionnelle est maintenue au voisinage de 0°. L'alcool est séparé par les traitements habituels. Rendement par rapport au propyne : 70 p. 100.

Eb : 136°-138°.

Hexynyl-carbinol : $\text{C}_6\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$. — Il a été obtenu par Wotiz ⁽³⁷⁾ (condensation du formaldéhyde sur le magnésien de l'hexyne). Nous avons repris cette méthode en remplaçant toutefois le formaldéhyde par un grand excès de trioxyméthylène.

PRÉPARATION DE L'HEXYNE. — Les méthodes modernes consistent à opposer le bromure de butyle à un acétylure métallique dans l'ammoniac liquide. Vaughin et ses collaborateurs ⁽³⁸⁾ utilisent l'acétylure de sodium ;

⁽³¹⁾ R. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 993.

⁽³²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE, *C. A.*, 1940, **34**, 4392.

⁽³³⁾ E. N. CAMPELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.

⁽³⁴⁾ P. SEGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **41**, 948.

⁽³⁵⁾ G. F. HENNION et W. S. MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1220.

^(*) Le débit important d'ammoniac nécessite une tour de lavage où le gaz sortant est dissous dans de l'eau pulvérisée.

⁽³⁶⁾ G. I. IOTSITCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **8**, 889.

⁽³⁷⁾ NEUMAN et J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1292.

⁽³⁸⁾ VAUGHIN, HENNION, VOGT et NIEULAND, *J. Org. Chem.*, 1938, **2**, 5.

récemment Gaudemar ⁽⁸⁾ a montré que la réaction était plus régulière en substituant le lithium au sodium. C'est cette dernière technique que nous avons suivie. Le mode opératoire est analogue à celui décrit dans le cas du méthyléthynylcarbinol.

* PRÉPARATION DE L'ALCOOL. — Le bromure d'hexynyl-magnésium se prépare facilement en introduisant le carbure dans le bromure d'éthyl-magnésium. Après addition d'un grand excès de trioxyméthylène le milieu est maintenu à reflux pendant 48 heures. L'alcool cherché est obtenu avec un rendement de 68 p. 100 par rapport à l'hexyne. Eb_{16mm} : 89°-90°.

Propynyl-carbinol : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ ⁽³⁹⁾ ⁽⁴⁰⁾. — Nous avons repris le procédé d'Yvon : réaction du trioxyméthylène sur le magnésien du propyne. Mais nous avons réalisé cette condensation à reflux de l'éther (chauffage 48 heures). Rendement : 30 p. 100. Eb_{15mm} : 55°.

PRÉPARATION DES BROMURES α -ACÉTYLÉNIQUES. — Leur préparation ne présente aucune difficulté.

Bromo-3 butyne-1 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Cet halogénure est obtenu en étherifiant l'alcool correspondant par le tribromure de phosphore. Pour le mode opératoire se reporter à la référence ⁸. Rendement : 45 p. 100. Eb_{170mm} : 50°.

Bromo-2 pentyne-3 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. — Méthode de préparation identique ⁽⁸⁾. Rendement : 63 p. 100. Eb_{70mm} : 63°.

Le procédé suivi dans les deux cas précédents (réaction de l'alcool sur le tribromure sans solvant) ne convient plus pour les homologues supérieurs trop fragiles. Il est nécessaire alors d'opérer dans un solvant (éther anhydre, par exemple).

Bromo-1 butyne-2 : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Il a été préparé par Petrov et ses collaborateurs ⁽¹⁸⁾. Rendement : 70 p. 100. Eb_{78mm} : 68°.

Bromo-1 heptyne-2 : $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Il a été obtenu par Wotiz ⁽¹⁹⁾. Rendement : 72 p. 100. Eb_{13mm} : 82°.

B) AMIDES PRIMAIRES DISUBSTITUÉES. — Nous avons successivement préparé : le N-N-diéthylacétamide (I) et le N-N-diméthylbenzamide (II) :



par condensation des chlorures d'acétyle et de benzoyle respectivement sur les diéthyl- et diméthylamines.

Ces amides n'étant pas commercialisées en France, nous décrirons très sommairement le mode opératoire suivi :

⁽³⁹⁾ YVON, C. R., 1925, 180, 748.

⁽⁴⁰⁾ LEWIS, F. HATCH et V. CHIOLA, J. Am. Chem. Soc., 1951, 360.

N-N-diéthylacétamide. — 78,5 g (1 mol) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte en agitant vigoureusement à 146 g (2 mol) de diéthylamine pure dissoute dans 200 cm³ d'éther anhydre. La réaction est fortement exothermique et d'abondantes fumées blanches se dégagent. Il est alors nécessaire de refroidir énergiquement le mélange. Le chlorhydrate de diéthylamine est éliminé par filtration. l'éther chassé et le N-N-diéthylacétamide distillé. Rendement : 86 p. 100. Eb : 185°.

N-N-diméthylbenzamide. — 140 g (1 mol) de chlorure de benzoyle sont introduits, tout en maintenant la température au voisinage de 25°, dans 225 g (2 mol) d'une solution aqueuse de diméthylamine (40 p. 100). Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 1 heure. Le mélange est repris abondamment par l'éther ; la phase organique est lavée une fois à la soude diluée (10 p. 100). Après les traitements habituels le N-N-diméthylbenzamide est distillé sous 15 mm. Rendement : 80 p. 100. Eb_{15mm} : 132°-133°. F : 43°.

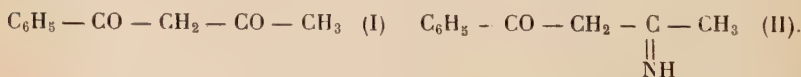
Le N-N-diméthylformamide est commercial.

2° Condensation du N-N-diméthylbenzamide sur les magnésiens α -acétyléniques. — Toutes les expériences ont été réalisées avec le même appareillage : ballon muni d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant un balayage permanent d'azote.

Dans tous les cas, à l'exception du bromo-2 pentyne-3, les magnésiens ont été préparés selon la technique utilisée pour le bromure de propargylmagnésium et décrite p. 79.

Le N-N-diméthylbenzamide est ensuite condensé en défaut car les cétones attendues peuvent avoir des points d'ébullition assez voisins de celui de l'amide. Les rendements seront donc toujours calculés par rapport au N N diméthylbenzamide.

ACTION SUR LE BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIIUM. — Suivant les conditions opératoires il se forme : soit la benzoylacétone (I), soit la benzoylacétonimine (II) :



A 1/2 mol de bromure de propargylmagnésium sont ajoutés 53 g (0,35 mol) de N-N-diméthylbenzamide dissous dans leur volume d'éther anhydre. Aucun échauffement ne se produit, la température se maintient au voisinage de 20°. Le complexe précipite au fur et à mesure de l'introduction. Celle-ci terminée (1,30 h environ) l'ensemble est jeté sur 1/2 mol d'acide sulfurique dilué et glacé. La destruction est assez longue. Après les traitements habituels et élimination de l'éther, le

résidu, masse visqueuse brunâtre, est distillé sous 1/10 de millimètre. On obtient ainsi 25 g de benzoylacétone. Rendement : 45 p. 100.

Une seconde expérience réalisée dans les mêmes conditions, mais en substituant au cours de l'hydrolyse une solution de chlorure d'ammonium à l'acide sulfurique a conduit non pas à la benzoylacétone, mais à son imine. Rendement : 35 p. 100.

Remarque. — Nous avons fait de nombreux essais en modifiant les différents facteurs de la condensation : température, dilution et ordre d'introduction des réactifs. Le résultat final a toujours été le même.

Note. — Nous avons constaté que le bromure de propargylaluminium, dans l'éther anhydre, paraît sans action sur le N-N-diméthylbenzamide.

ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-3 BUTYNE-1. — Il en résulte un mélange de :

Phényl-1 pentadiène-2-3 one-1 : $C_6H_5-CO-CH=C=CH-CH_3 (C_{11}H_{10}O)$
et d' ω -propionylacétophénone : $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_2-CH_3$.

22,5 g (0,15 mol) de N-N-diméthylbenzamide en solution dans l'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à un magnésien préparé à partir de 33 g (1/4 mol) de bromo-3 butyne-1. L'addition terminée, la masse réactionnelle qui tend à devenir visqueuse est agitée pendant 1/2 heure. Puis elle est détruite par un mélange de glace et d'acide sulfurique (1/4 mol). La phase organique, fortement colorée en rouge, est lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, le résidu est distillé en atmosphère d'azote sous pression réduite.

On recueille 7 g de mélange des deux cétones entre 90° et 95° sous 1/10 de millimètre. La polymérisation est importante et malgré de grandes précautions il ne nous a pas été possible de la diminuer. De plus elle se reproduit à chaque nouvelle distillation. Rendement : 30 p. 100.

ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-1 BUTYNE-2. — Deux cétones isomères prennent naissance :

$C_6H_5-CO-C \equiv C=CH_2 (C_{11}H_{10}O)$ phényl-1 méthyl-2 butadiène-2-3 one.
|
CH₃

$C_6H_5-CO-CH_2-C \equiv C-CH_3 (C_{11}H_{10}O)$ ω -propynylacétophénone.

La réaction est conduite à partir de 66 g (1/2 mol) de bromo-1 butyne-2 ; sur son magnésien sont condensés 45 g de N-N-diméthylbenzamide dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. Il est important d'effectuer l'opération rapidement en maintenant la température du milieu entre 15° et 20°. Le complexe reste en solution. Une fois l'addition

terminée (1 heure environ) l'agitation est poursuivie pendant 30 minutes. La combinaison magnésienne est alors versée sur de la glace pilée additionnée d'acide sulfurique (1/2 mol). Une heure après, la phase étherée, franchement jaune, est lavée deux fois à l'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant éliminé, le résidu est distillé très rapidement sous 1/10 de millimètre. Le mélange des deux cétones est alors suffisamment pur pour pouvoir être fractionné. Rendement : 55 p. 100. Eb : 75°-90°.

La séparation des deux isomères est relativement facile, leur différence de structure (l'un est ramifié et l'autre linéaire) se traduit par un écart notable dans les points d'ébullition et par une rectification aisée. Une seule distillation nous a permis d'isoler deux fractions exemptes l'une de l'autre à la limite de précision de la spectrographie infra-rouge.

Fraction allénique. — 15 g. Rendement : 32 p. 100.

Eb_{0,1mm} : 73°-75°; n_D^{19} : 1,569; d^{19} : 1,034; R_M^{exp} : 50,06; R_M^{cal} : 48,31.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,41; H, 6,64. — Calc. : C, 83,54; H, 6,32.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : alléniques : 1 940 cm⁻¹ et 1 910 cm⁻¹; cétonique : 1 680 cm⁻¹ et 1 640 cm⁻¹.

Fraction acétylénique. — 8,500 g. Rendement : 20 p. 100.

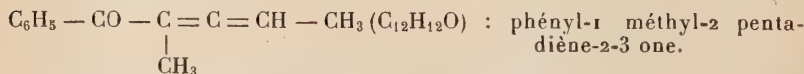
Eb_{0,1mm} : 84°-86°. F : 47°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,75; H, 6,48; O, 10,57. — Calc. : C, 83,54; H, 6,32; O, 10,12.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : acétyléniques : 2 245 cm⁻¹ et 2 209 cm⁻¹; cétoniques : 1 680 cm⁻¹ et 1 640 cm⁻¹.

Remarque. — La cétone allénique est plus abondante que son isomère acétylénique, mais nous ne pouvons en déduire une conclusion certaine sur la prépondérance de la transposition propargylique. La cétone acétylénique étant la plus fragile il est vraisemblable que son rendement soit le plus affecté par les traitements de purification.

ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-2 PENTYNE-3. — Il y a formation de la cétone allénique :



En raison de l'extrême facilité avec laquelle le bromo-2 pentyne-3 subit, sous l'action du magnésium, une duplication importante, il convient de préparer son magnésien dans des conditions très rigoureuses : grande dilution et introduction très lente du bromure. Pour ces raisons les expériences n'ont jamais été réalisées sur plus de 1/4 de mol de ce dernier.

pure. Malheureusement il n'en a pas été de même pour l'isomère acétylénique que nous n'avons toujours obtenu que souillé d'allénique.

La polymérisation est très importante.

Fraction allénique. — Rendement : 20 p. 100.

$E_{b,0.05mm}$: 93° – 94° ; n_D^{16} : 1,542; d^{16}_4 : 0,980. R_M^{exp} : 64,22; R_M^{cal} : 62,17.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,05; H, 8,10. — Calc. : C, 84,00; H, 8,00.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1920 cm^{-1} ; cétonique : 1640 cm^{-1} .

Fraction de queue. — Mêmes bandes que précédemment + bande acétylénique : 2190 cm^{-1} ; bande cétonique : 1690 cm^{-1} .

3° Condensation du N-N diéthylacétamide sur les magnésiens α -acétyléniques. — Nous avons limité notre étude aux magnésiens des deux bromures suivants :

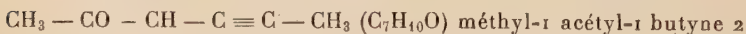


L'appareil utilisé est le même que précédemment.

BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIUM. — L'expérience n'a pas conduit à des résultats satisfaisants.

Après avoir essayé successivement la condensation à température ambiante ou à -10° et l'inversion de l'ordre d'introduction des réactifs, nous ne sommes jamais parvenus à isoler un produit défini en quantité notable. Nous avons seulement pu mettre en évidence la formation de la propionyl-acétone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (identifiée par son sel de cuivre) ⁽⁴¹⁾.

MAGNÉSIE DU BROMO-2 PENTYNE-3. — Il se forme le mélange des deux isomères :



que nous n'avons pas réussi à séparer par distillation.

26 g (0,3 mol) de N-N-diéthylacétamide sont additionnés au magnésien préparé à partir de 1/2 mol de bromo-2 pentyne-3. La température du milieu réactionnel est maintenue entre 15° et 20° . Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 2 heures environ et le ballon est enfin abandonné une nuit à la glacière. Le complexe

⁽⁴¹⁾ CLAISEN et EHRHARDT, B., 22, 1014.

précipite ; il est essoré (*), lavé soigneusement à l'éther et jeté sur un mélange de glace pilée et d'acide sulfurique (1/2 mol). Les traitements habituels conduisent au mélange des deux cétones. Le rendement est très médiocre par suite d'une polymérisation importante à la distillation. Rendement : 20 à 30 p. 100.

$E_{b_{15mm}}$: 52°-53°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 980 cm^{-1} ; acétyléniques : 2 270 cm^{-1} et 2 300 cm^{-1} ; cétoniques : 1 695 cm^{-1} et 1 730 cm^{-1} .

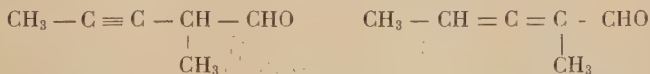
Remarques. — 1) Ces cétones se polymérisent très rapidement.

2) Agitées quelques heures à température ambiante avec une solution sulfurique à 30 p. 100 elles s'hydrolysent en méthyl-acétyl-propionyl-méthane $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ identifié par son sel de cuivre (⁴²).

4° *Condensation du N-N-diméthylformamide sur les magnésiens α -acétyléniques.* — Nous n'exposerons que le cas du magnésien du bromo-2 pentyne-3 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.

La condensation a été effectuée à 0° avec un défaut de N-N-diméthylformamide (0,35 mol pour 1/2 mol de bromo-2 pentyne-3 au départ). Le complexe est hydrolysé par une solution sulfurique diluée et glacée.

Le mélange d'aldéhydes acétylénique et allénique :



est distillé sous une pression voisine de 100 mm. Ces aldéhydes sont légèrement jaunes et très agressifs. Rendement : 17 p. 100.

$E_{b_{100mm}}$: 75°-77°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : acétyléniques : 2 270 cm^{-1} et 2 240 cm^{-1} ; allénique : 1 960 cm^{-1} ; aldéhydiques : 1 740 cm^{-1} et 1 690 cm^{-1} .

5° *Étude des cétones aromatiques α -alléniques.* — PHÉNYL-1 MÉTHYL-2-BUTADIÈNE-2-3 ONE : $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$.



1) *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* : $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4$.

0,600 g (0,003 mol) de dinitro-2-4 phénylhydrazine en solution dans 2 cm^3 d'acide sulfurique, 3 cm^3 d'eau et 10 cm^3 d'alcool sont ajoutés à

(*) Il est absolument nécessaire de séparer le complexe à ce stade afin d'éliminer les carbures de doublement dont les points d'ébullition sont très voisins de ceux des cétones recherchées.

(⁴²) CLAISEN, A., 277, 170.

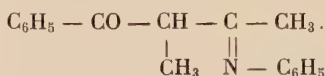
0,500 g (0,003 mol) de cétone dissous dans 10 cm³ d'alcool. Au bout de 5 minutes des aiguilles rouge-orangé apparaissent. Essorées et recristallisées dans l'alcool elles fondent à 176°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 16,76. — *Calc.* : N, 16,56.

2) *Hydrolyse.* — 1 g de cétone est agité pendant 12 heures à la température ordinaire avec 50 cm³ d'acide sulfurique à 30 p. 100. L' α -méthyl- α -benzoylacétone C₆H₅ — CO — CH(CH₃) — CO — CH₃ ⁽⁴³⁾ est identifiée par son sel de cuivre.

3) *Hydrogénation.* — 2 g (0,012 mol) de phényl-1 méthyl-2-buta-diène-2-3 one additionnés de 25 cm³ d'alcool absolu sont hydrogénés à température et pression ordinaires par le nickel de Raney. La quantité d'hydrogène correspondant à 2 molécules (320 cm³) est absorbée en 4,30 h. Il y a formation de méthyl-éthyl-acétophénone ⁽⁴⁴⁾. (La dinitro-2-4 phénylhydrazone de la cétone résultant de l'hydrogénation a été identifiée à un échantillon authentique préparé à partir de la méthyl-éthyl-acétophénone de synthèse directe).

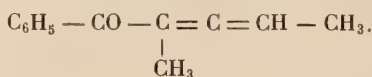
4) *Addition de l'aniline.* — Phényl-1 méthyl-2 phénylimino-3 butanone 1 : C₁₇H₁₇ON :



A 10 cm³ d'alcool et 0,600 g (0,006 mol) d'aniline est ajouté 1 g (0,006 mol) de cétone allénique. La solution est portée à l'ébullition pendant 7 heures ; elle est ensuite abandonnée à une lente évaporation. Ce n'est qu'au bout de 2 jours que des feuillets jaune pâle se déposent. Recristallisés dans l'alcool, ils fondent à 108°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,37 ; H, 6,81 ; N, 5,58. — *Calc.* : C, 81,36 ; H, 6,89 ; N, 5,48.

PHÉNYL-1 METHYL-2- PENTADIÈNE-2-3 ONE : C₁₂H₁₂O :



1) *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* : C₁₈H₁₆O₄N₄.

Même mode opératoire que précédemment. Cristaux jaune-orangé. F (à partir de l'alcool) : 133°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,98. — *Calc.* : N, 15,90.

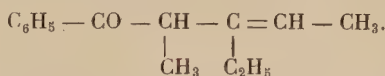
⁽⁴³⁾ DIECKMANN, B., 45, 2687.

⁽⁴⁴⁾ Ph. DUMESNIL, *Ann. Chim.*, 9, 8, 74.

2) *Hydrolyse*. — Elle s'effectue également à froid. L' α -propionyl-propiophénone ⁽⁴⁵⁾ $C_6H_5 - CO - CH(CH_3) - CO - CH_2 - CH_3$ a été identifié par son sel de cuivre.

3) *Hydrogénation*. — Dans les mêmes conditions que plus haut, la quantité d'hydrogène correspondant à deux molécules (580 cm^3) est fixée en 5 heures. On obtient ainsi l' α -propyl-propiophénone ⁽⁴⁶⁾ (même procédé d'identification).

4) *Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium* : phényl-1 méthyl-2 éthyl-3 pentène-3 one-1 : $C_{14}H_{18}O$:



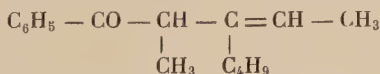
18 g de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one dissous dans leur volume d'éther anhydre sont introduits goutte à goutte dans un grand excès de bromure d'éthylmagnésium, entre 0° et -10° . A la fin de la réaction on agite encore 1 heure tout en maintenant la température entre 0° et 5° . L'alcoolate précipite ; il est détruit par une solution de chlorure d'ammonium. Après les traitements habituels, le résidu est distillé sous 0,1 mm. Rendement : 76 p. 100.

$Eb_{0,1\text{mm}}$: 83° . 16 g. n_D^{18} : 1,528 ; d^{18} : 0,990. R_M^{exp} : 62,82 ; R_M^{calc} : 62,63.

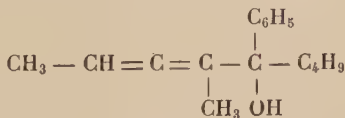
Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,01 ; H, 8,70. — *Calc.* : C, 83,16 ; H, 8,91.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : éthylénique : 1660 cm^{-1} ; cétonique : 1680 cm^{-1} .

5) *Action du chlorure de butyl-lithium*. — Il se forme à côté de la phényl-1 butyl-3 méthyl-2 pentène-3 one-1 : $C_{16}H_{22}O$:



le méthyl-4 phényl-5 nonadiène-2-3 ol-5 : $C_{16}H_{22}O$:



que nous n'avons pu obtenir rigoureusement pur.

Préparation du chlorure de butyl-lithium. — 1,400 g (2/10 mol) de lithium coupé très finement est recouvert d'éther de pétrole (fraction 30° - 45°) et additionné d'un peu de chlorure de butyle. Après un

⁽⁴⁵⁾ LESER, B., 3, 27, 70.

⁽⁴⁶⁾ HALLER, BAUER, Ann. Chim., 8, 28, 393.

léger chauffage la réaction se déclenche. 9,25 g (1/10 mol) de chlorure dissous dans quatre fois leur volume d'éther de pétrole sont ajoutés goutte à goutte de façon à maintenir une lente ébullition du milieu réactionnel. La réaction est terminée par un bref temps de chauffage.

Condensation. — Elle a été effectuée à -10° avec 9 g (1/20 mol) de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one additionnés d'un égal volume d'éther de pétrole. L'introduction terminée, on agite encore 2 heures à la même température. La combinaison lithienne est hydrolysée par de la glace pilée, le solvant est éliminé, le résidu distillé sous 1/10 de millimètre. Nous n'avons malheureusement pas pu séparer rigoureusement l'alcool allénique de la cétone β -éthylénique ; mais nous avons obtenu une fraction très fortement enrichie en alcool ; d'autre part la fraction cétonique est peu abondante.

Fraction cétonique (+ traces alcool) : $E_{b,1mm} : 80^{\circ}-85^{\circ}$.

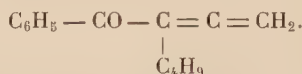
Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : alcool (faible) : $3\,555\text{ cm}^{-1}$; allénique : $1\,980\text{ cm}^{-1}$; cétonique : $1\,695\text{ cm}^{-1}$; éthylénique : $1\,655\text{ cm}^{-1}$.

Fraction alcoolique (+ traces cétone) : $E_{b,1mm} : 105^{\circ}-107^{\circ}$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,05 ; H, 9,53. — *Calc.* : C, 83,47 ; H, 9,13

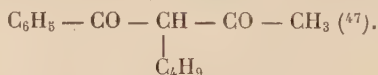
Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : alcool : $3\,555\text{ cm}^{-1}$; allénique : $1\,980\text{ cm}^{-1}$; cétonique (faible) : $1\,695\text{ cm}^{-1}$.

PHÉNYL-1 BUTYL-2 BUTADIÈNE-2-3 ONE : $C_{14}H_{16}O$:



La dinitro-2-4 phénylhydrazone correspondante, d'aspect pâteux, n'a pu être isolée à l'état cristallisé.

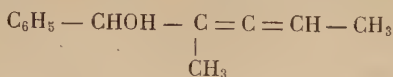
Cette cétone est hydratée par l'acide sulfurique dilué, dans les mêmes conditions que celles citées plus haut, en *n*-butyl-benzoylacétone :



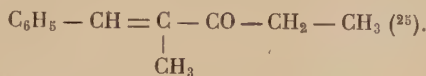
6) *Réduction des cétones α -alléniques : alcools α -alléniques.* — Nos expériences ont été réalisées à partir de la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one, sur laquelle nous avons fait réagir successivement l'isopropylate d'aluminium et l'hydruure double de lithium et d'aluminium.

(⁴⁷) F. G. YOUNG, F. C. FROSTICK, J. JAMES, J. SANDERSON et Ch. R. HAUSER, *Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3635.

RÉDUCTION PAR L'ISOPROPYRATE D'ALUMINIUM. — Il se forme, à côté de l'alcool α -allénique :



normalement attendu, des quantités importantes de méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 :



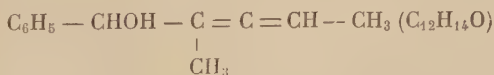
On prépare 1/10 de mol d'isopropylate d'aluminium selon la technique classique : dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur, sont placés 2 g d'aluminium, un peu de chlorure mercurique et quelques paillettes d'iode. Après l'addition de 10 cm³ d'alcool isopropylique un léger chauffage déclenche l'attaque du métal. 40 cm³ d'alcool isopropylique sont alors introduits goutte à goutte, tout en maintenant l'ébullition. La préparation est ensuite abandonnée une douzaine d'heures afin de permettre une attaque complète du métal.

12 g (0.07 mol) de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one sont alors ajoutés et l'acétone est distillée lentement au fur et à mesure de sa formation. La réaction est complète en 7 heures environ. Le mélange réactionnel est jeté sur de l'eau glacée puis repris par l'éther. Après les traitements habituels la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 (9 g) est distillée sous 1/10 de millimètre. Rendement : 75 p. 100.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : cétonique : 1 660 cm⁻¹ ; éthylénique : 1 620 cm⁻¹.

Signalons toutefois qu'il subsiste dans le spectre une bande très faible à 3 350 cm⁻¹ due à une trace d'alcool allénique.

RÉDUCTION PAR L'HYDRURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM. — Après de très nombreux essais, nous avons réussi à préciser les conditions expérimentales dans lesquelles la formation de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol :



est prépondérante.

La réduction est réalisée dans l'appareil classique : ballon muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant.

A 1,600 g (0,04 mol, excès 20 p. 100) d'hydrure double de lithium et d'aluminium recouvert d'éther anhydre sont ajoutés, à la température de reflux du solvant, 25 g (0,144 mol) de phényl-1 méthyl-2 pen-

tadiène-2-3 one en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre. Après 24 heures de chauffage, le complexe est jeté sur de l'eau glacée; une fois l'alumine éliminée par essorage, la phase organique est reprise par l'éther puis séchée sur sulfate de sodium. Le résidu est distillé sous 0,05 mm.

Nous avons obtenu 13 g d'alcool souillé de méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3. Rendement : 50 p. 100. $E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 83°-85°.

Extraction de l'alcool. — Nous avons tout d'abord pensé pouvoir éliminer la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 au moyen du réactif de Sandulesco⁽⁴⁸⁾. Nos essais n'ont malheureusement pas abouti, la cétone ne réagissant que très lentement avec ce réactif.

A la suite de cet échec, nous avons complexé l'alcool au moyen du dihydropyranne⁽⁴⁹⁾; le complexe, dont le point d'ébullition est nettement plus élevé que celui de l'alcool, est facilement séparé de la cétone isomère. Le rendement est quantitatif. $E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 115°-117°. Mais là encore nos essais d'extraction ont été négatifs. La régénération devant être faite en milieu acide, l'alcool libéré est immédiatement isomérisé en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one 3.

Nous avons alors songé à extraire l'alcool par traitement à l'amidure de sodium et c'est en définitive ce procédé qui nous a permis d'isoler le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol à l'état pur (toutefois à la limite de précision de la spectrographie infra-rouge et Raman).

Sous l'action de l'amidure de sodium, la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 passe dans la phase solide sous forme de haut polymère, tandis que le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol conduit à un alcoolate soluble dans l'éther. Il suffit alors de filtrer et de régénérer l'alcool par l'eau.

Mode opératoire. — 10 g de mélange (0,0575 mol) dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 2,250 g (0,0575 mol) d'amidure de sodium en suspension dans 25 cm³ d'éther anhydre. La réaction est peu exothermique.

L'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 48 heures à la température ambiante. La destruction des deux phases solide et liquide s'effectue séparément.

Il est alors facile de doser dans chaque phase la soude correspondant à l'amidure de sodium de départ. On constate que 83 p. 100 de ce dernier est passé dans la couche organique sous forme d'alcoolate; après les traitements habituels 8 g d'alcool peuvent être extraits de la solution éthérée. Rendement : 80 p. 100.

$E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 85°-87°; n_D^{22} : 1,547; d^{22} : 1,008. R_M^{exp} : 54,74; R_M^{calc} : 54,45.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,74; H, 8,19. — Calc. : C, 82,75; H, 8,04.

⁽⁴⁸⁾ A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 1095.

⁽⁴⁹⁾ WOODS et BRAMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2246.

Phényluréthane : F (à partir de l'alcool) : 80°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 960 cm^{-1} ; alcoolique : 3 330 cm^{-1} .

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats nouveaux apportés par ce travail peuvent être groupés et résumés ainsi :

1° L'hydrogène sulfuré s'additionne aux cétones α - α' diacétyléniques de la même façon que l'eau ou les amines primaires. Il en résulte des « thiopyrones » transformables en dithiopyrones.

2° L'oxydation dans des conditions bien déterminées des glycols diastéréoisomères : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{C}_6\text{H}_5$ conduit au dibenzoyl-allène : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$, premier exemple de dicétone allénique.

Celui-ci subit une étrange dimérisation.

3° L'addition des amines primaires au dibenzoyl-allène forme un adduct dont la déshydratation engendre une « iminopyrone », fonction inconnue jusqu'ici.

4° L'action en milieu acide des amines secondaires sur le dibenzoyl-allène constitue une nouvelle synthèse des sels de pyrylium quaternaires d'où l'on peut passer aux pyridines correspondantes.

5° Les amides dialcoylées à l'azote se condensent aux magnésiens propargyliques et le résultat de cette action est fort complexe. Selon l'homologue choisi, on aboutit à des cétones β -acétyléniques, à des cétones α -alléniques (par transposition d'un radical carboné), à une dicétone- β ou à l'une de ses imines, les trois dernières réactions impliquant une transposition propargylique.

6° L'étude des propriétés des cétones α alléniques ainsi synthétisées a été amorcée ; en particulier leur réduction est une seconde synthèse des alcools α -alléniques dont on ne connaissait qu'un représentant. Ces alcools s'isomérisent en cétones α -éthyléniques par migration allylique de l'hydroxyle.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉDUCTION CONDENSATRICE DES CÉTONES ET ALDÉHYDES α -ÉTHYLÉNIQUES PAR L'AMALGAME DE SODIUM : OXYDE DE MÉSITYLE-ACROLÉINE (*)

Par ROBERT NAHUM

PREMIÈRE PARTIE

POSITION THÉORIQUE DE LA QUESTION

A. — La réduction des cétones et aldéhydes α -éthyléniques au moyen des métaux et l'acide acétique, ainsi que par voie électrolytique, a déjà été entreprise par différents auteurs : Griner ⁽¹⁾ en 1892, Harries ⁽²⁾ en 1896, Charon ⁽³⁾ en 1899, Law ⁽⁴⁾ en 1912, et depuis 1936 par Wiemann ⁽⁵⁾ et ses élèves.

Nous pouvons dire en résumant les travaux antérieurs que dans la réduction de ce type de molécules se manifestent deux tendances principales :

1° L'évolution vers la formation de glycols diéthyléniques ⁽⁵⁾.

2° L'évolution vers des produits de condensation cyclique. Reflétant cette dernière tendance, le travail de Wiemann ⁽⁶⁾ et Glacet ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 30 juin 1955 devant la Commission d'examen.

⁽¹⁾ GRINER, *Ann. der Chem.*, 1892, **26**, 369.

⁽²⁾ C. HARRIES et G. ESCHENBACH, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 387.

⁽³⁾ E. CHARON, *Annales de Chimie*, 1899 [7], **17**, 266.

⁽⁴⁾ H. D. LAW, *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 1016.

⁽⁵⁾ J. WIEMANN, *Annales de Chimie*, 1936 [11], **5**, 271.

⁽⁶⁾ J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 1125.

⁽⁷⁾ Ch. GLACET et J. WIEMANN, *C. R.*, 1939, **208**, 1233.

⁽⁸⁾ Ch. GLACET, *Annales de Chimie*, 1947 [12], **2** ; J. WIEMANN et Ch. GLACET, *C. R.*, 1948, **226**, 923.

mettait en évidence la formation de produits dihydro-furanniques et hydroxy-tétrahydro-furanniques obtenus avec les métaux divisés et l'acide acétique.

Le rapport entre ces deux tendances et le caractère électro-positif des métaux mis en œuvre allait dans le sens de l'hypothèse émise dès 1947 par Wiemann et Glacet, et que l'on peut exprimer ainsi : Dans la mesure où le caractère électro-positif du métal s'abaisse, la tendance à obtenir des glycols prédomine. Dans la mesure où ce caractère s'accroît, les produits tétrahydro-furanniques ont tendance à se former.

Le mécanisme de la réaction, pouvant s'interpréter par un phénomène de décharge ou d'échange électronique à la surface du métal, contribue à mettre en évidence l'importance du potentiel électro-chimique dans le cours de la réduction.

B. — La réduction au moyen de l'amalgame d'aluminium réalisée par Vogel ⁽⁹⁾ en 1927 sur l'oxyde de mésityle mettait en évidence la formation d'un cétol cyclopentanique, alors qu'en 1897 Harries signalait pour l'oxyde de mésityle une cétone cyclo-penténique obtenue avec l'amalgame de sodium.

L'analogie entre la réduction électrolytique et celle par l'amalgame de sodium signalée par Law en 1912, ainsi que les données précédentes montrent toute la complexité du problème dans la réduction des aldéhydes et cétones α -éthyléniques et expliquent à certains égards les divergences ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾ dans l'attribution des structures des produits de réduction de l'oxyde de mésityle. Dans ce dernier cas, l'existence de deux stéréoisomères cétoques se déshydratant en cétone cyclo-penténique a été mise en évidence par Kolobielsky ⁽¹²⁾ dans sa thèse, levant ainsi la confusion entre ces composés et l' α -hydroxy-tétrahydro-furanne dont l'existence était possible mais non établie, du fait que ce produit n'avait pas été isolé et caractérisé avant que nous n'entreprinions le présent travail.

Glacet ⁽¹³⁾, Wiemann et Maitte ⁽¹⁴⁾ montraient que l'on obtenait le dérivé dihydro-furannique aussi bien par action du magnésium que par réduction électrolytique. La thèse de Paget ⁽¹⁵⁾ sur la réduction électrolytique a mis en évidence le degré de sélectivité que l'on peut obtenir avec des cathodes de métaux différents ainsi qu'avec des potentiels variables.

⁽⁹⁾ I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, 1927, 598.

⁽¹⁰⁾ Ch. GLACET, *C. R.*, 1948, **227**, 480.

⁽¹¹⁾ M. KOLOBIELSKY et J. WIEMANN, *C. R.*, 1951, **233**, 691 ; 1953, **237**, 909.

⁽¹²⁾ M. KOLOBIELSKY, *Annales de Chimie*, 1955 [12], **40**, 271.

⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ J. WIEMANN et P. MAITTE, *Bull. Soc. Chem.*, 1952, **M**, 430.

⁽¹⁵⁾ PAGET, *Thèse Paris*, 1955.

C. — Dans le cas de l'oxyde de mésityle, l'emploi d'amalgame de sodium permettant une réduction chimique avec un potentiel plus élevé que le magnésium contribue donc à vérifier l'orientation de la réaction, soit vers la formation des glycols, soit vers la formation de produits cycliques. Ainsi, étudierons-nous le caractère spécifique de la réduction par l'amalgame de sodium en mettant au point une méthode directe de contrôle pour la nature des composés obtenus, car les divergences observées dans la discussion qui a porté sur la structure des composés de réduction de l'oxyde de mésityle tenaient : a) à la nature et à la concentration différentes des composés obtenus dans une même fraction de distillation, lors de conditions relativement différentes de la réduction (ce dernier facteur rendant très complexe l'étude de l'évolution de la nature des fractions en fonction de leurs constantes physiques); b) à la déshydratation partielle de certaines fractions de distillation; c) au phénomène de stéréoisomérisation possible à la température de distillation.

Le problème principal posé pour atteindre le mécanisme réel de la réaction était de trouver une caractéristique relativement sûre de l'orientation de la réaction qui permette de faire le bilan réel des différents produits.

Le deuxième problème était de déceler, dans les mélanges fractionnés à la distillation, le corps instable qui se déshydratait en dihydrofuranne de façon à pouvoir trouver ses conditions de formation et l'isoler. Parallèlement à la détermination structurale du composé cristallisé ($F = 45^\circ$, $C_{12}H_{22}O_2$) (¹¹), il nous avait paru intéressant de mettre en évidence en fonction des rendements obtenus et de la constante diélectrique, quelle était la fraction principale de distillation au détriment de laquelle se formait le dihydrofuranne (I).

L'évolution des rendements en fonction des conditions de milieu nous apparaît comme un critère pour montrer quelles sont les étapes décisives de la réaction étudiée et par suite son mécanisme. Dans ce mécanisme la valeur du potentiel électro-positif interviendra d'une façon décisive, pour que dans le cas des cétones et aldéhydes α -éthyléniques, les deux centres d'insaturation puissent être attaqués simultanément.

L'orientation de la réaction dépendra des influences polarisantes du milieu et des phénomènes d'adsorption à la surface du métal, qui, en fonction du moment où ils se produiront, déplaceront les rendements des différents produits obtenus. Ce phénomène, que nous dégagerons des résultats de l'étude des rendements, est *spécifique* de la réduction par l'amalgame de sodium. *En effet, l'hétérogénéité du milieu accentue l'inégalité dans le développement des différents stades de la réaction et offre des possibilités accrues pour orienter la réaction d'une façon sélective.*

Dans la réduction par l'amalgame, du début à la fin de la réac-

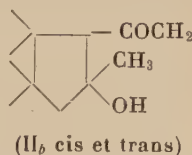
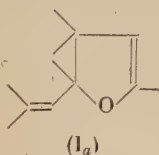
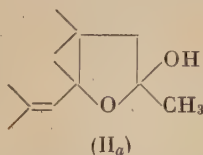
tion, la concentration en soude augmente dans la phase aqueuse, et la concentration en sodium à la surface du métal diminue. L'interférence de ces deux effets produit une orientation de la réaction fonction du moment où elle s'exerce. L'influence de la concentration en soude (¹⁶), croissante dans le milieu, jouera donc un rôle croissant dans la sélectivité de la réaction qui se trouvera ainsi liée au pH du milieu.

Les produits obtenus, dans la réduction de l'oxyde de mésityle par l'amalgame de sodium, sont les suivants :

1° Le tétraméthyl-(2-3-3-5) β . β .diméthyl-vinyle-2-dihydrofuranne-4-5 (I_a) ;

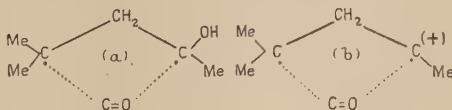
2° Le tétraméthyl-(2-3-3-5) β . β .diméthyl-vinyle-2-hydroxy-5 tétrahydrofuranne (II_a) que nous désignerons ultérieurement par α -hydroxy-tétrahydro-furanne ;

3° Les penta-méthyl β -cétoles cyclo-pentaniques (II_b). (I_a) et (II_a) s'ob-



tenant en mélange avec les produits (II_b), et la proportion relative des deux premiers pouvant varier avec les conditions de milieu, la réaction pourrait donc s'expliquer par la formation d'un radical intermédiaire (a) dont l'existence a été déjà formulée par Wiemann (¹⁷) et par son passage à l'état d'ion carbonium (b) (¹⁶), (¹⁸).

Il semblerait que l'état intermédiaire (a) engendre le composé (II_a) par action sur le groupe carbonyle d'une molécule d'oxyde de mésityle. Par le même mécanisme l'état intermédiaire (b) interviendrait pour donner naissance au composé (I_a) qui serait ainsi produit directement dans la réduction, et ne résulterait pas seulement d'une déshydratation de (II_a) :



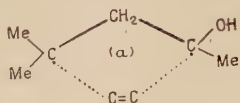
La formation de (II_b) s'expliquerait également par action au niveau

(¹⁶) WIEMANN et R. NAHUM, *C. R.*, 1954, **238**, 2091.

(¹⁷) J. WIEMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1951 [5], **18**, 137.

(¹⁸) J. G. BURR et J. S. DEWAR, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1203.

des centres actifs du métal de l'état intermédiaire (α) sur la double liaison éthylénique :



CHAPITRE PREMIER

Appareillage et mode opératoire.

A. — *Pour la préparation de l'amalgame.* — Un ballon pyrex de 2 litres, à 3 cols. Dans le col central s'adapte un agitateur mécanique dont la vitesse est réglée au moyen d'un rhéostat. Dans les 2 cols latéraux s'adaptent respectivement une ampoule à brome de 500 cm³ par laquelle se fait l'addition du mercure et un réfrigérant ascendant. Un chauffe-ballon de 2 litres assure le chauffage ; 5 à 6 kg de mercure ; une fenêtre protectrice.

a) On place le sodium (le poids variant entre 8 et 30 g) dans le ballon sous 1 litre de xylène employé comme phase liquide inerte. On chauffe électriquement jusqu'à la fusion et on disperse le sodium par agitation. On enlève aussitôt le chauffe-ballon et on ajoute le mercure par petites portions en laissant se calmer l'ébullition à chaque fois. On coupe l'agitation au moment où se forment des fragments solides d'amalgame. L'addition du mercure est poursuivie par petites portions tant que chacune d'elles engendre une ébullition dans la masse. A partir de ce moment le mercure est ajouté rapidement par écoulement continu, dès que prend fin l'évolution précédente.

On agite mécaniquement à la fin de l'addition pour homogénéiser la concentration de l'amalgame.

b) On décante dans une ampoule pyrex, en arrêtant la masse grise de « scories » qui contiennent des oxydes et des grains pulvérulents de sodium, surnageant à la surface. Ceci permet d'éviter des étincelles et des surchauffes locales au moment de l'addition du mélange réactionnel.

c) Le mercure est régénéré par lavage à l'acide, à l'eau, puis à l'acétone, et décanté dans une ampoule de 3 litres, en fermant le robinet de façon à ne laisser passer qu'un filet très mince de gouttelettes de mercure. Ceci permet d'éliminer toutes les impuretés. Un courant

d'air simultanément dans le flacon récepteur permet d'obtenir le mercure sec prêt pour un nouvel usage.

d) Une réserve de 15 kg de mercure pour diluer l'amalgame préparé.

B. — *Pour la réduction.* — Un vase pyrex de 4 litres, muni d'un bouchon de liège sur lequel s'adaptent : un agitateur mécanique, un thermomètre à alcool, une ampoule à double paroi réfrigérante permettant pour certaines expériences l'addition graduelle à température constante et réglable.

C. — *Pour la séparation des produits.* — Une ampoule à extraction de 2 litres. Un ballon de 500 cm³ muni d'une gaine thermométrique sur lequel s'adapte une lyre à rodage, avec une ampoule à robinet, un capillaire central, un réfrigérant descendant.

L'éther d'extraction est chassé sous vide partiel. Le vide permet un abaissement de la température par évaporation de l'éther, qui combiné avec le réglage du chauffage électrique permet de chasser le solvant rapidement et à basse température.

De cette façon est éliminée, avant la distillation, l'action préalable et prolongée de la chaleur sur les produits instables obtenus.

Une colonne à distiller, à spirales, calorifugée de 20 cm de diamètre et de 15 cm de longueur utile permet un bon fractionnement sans porter la température du bain à des températures trop élevées pendant un temps trop long.

Élaboration de la méthode d'étude directe de l'évolution des rendements. — A. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES. — Les mesures du pouvoir

inducteur spécifique, ou constante diélectrique (ϵ), nous permettront de suivre, avec une précision bien plus grande, les variations dans la nature des fractions obtenues, que si nous faisons des mesures d'indice dans le visible, étant donné le caractère polaire très accentué de certaines liaisons. Les variations de ϵ nous donneront les changements dans la nature des mélanges. Or la capacité d'un condensateur placé dans un milieu de constante diélectrique ϵ est telle que $C_m = C_0 \cdot \epsilon$ (C_0 étant la capacité dans le vide). Les mesures de ϵ se détermineront donc par les mesures de capacité d'un condensateur contenant la substance et placé en parallèle, avec un condensateur étalonné en résonance avec un circuit oscillant dont la fréquence est stabilisée par un cristal de quartz (10⁶ c/seconde). La capacité inconnue x sera donnée par la variation de capacité du condensateur de comparaison, pour laquelle le circuit où elle est placée soit de nouveau en résonance avec l'oscillateur de quartz : $\epsilon = 1 + k\Delta c$ (k constante de l'appareil est déterminée en faisant des mesures avec des corps différents dont la valeur

de ε est connue). La courbe d'étalonnage doit être une droite reflétant la variation linéaire de ε ; pour l'appareil utilisé, construit par le Professeur Arnoux à la Faculté des Sciences de Lille la relation s'exprime par : $E_{20} = 1 + 0,183(148,5 - x)$; x étant la lecture sur le cadran du condensateur de comparaison.

B. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — L'effet de solvant, augmentant l'état de polarisation des molécules dans un mélange, *l'apparition d'un nouveau constituant dans les fractions* de produits obtenus pourra se déceler même s'il n'est qu'en faible proportion. Faisant varier les conditions expérimentales, on pourra ainsi trouver la direction des changements à apporter aux conditions de milieu pour accentuer la formation du nouveau constituant dans le mélange.

Pour établir la proportion des différents produits obtenus dans la réduction, alors que n'étaient pas connues les constantes physiques des corps purs à l'état liquide (état des fractions de distillation au premier tour, à partir duquel il fallait établir directement les rendements à cause de la fragilité des composés à la chaleur); il s'est avéré nécessaire de faire : 1° un grand nombre d'expériences; 2° de nombreux fractionnements successifs par distillation et cristallisation; 3° de déterminer après chaque fractionnement le sens des variations de la constante diélectrique, en *recherchant la valeur limite vers laquelle elle tendait* : la limite devant indiquer un corps pur ou un type d'association.

Il est apparu avantageux au cours de ce travail pour calculer le rendement en chacun des composés, de se rapporter à la valeur des constantes diélectriques des différentes fractions. Nous avons pu, connaissant la valeur limite de la constante diélectrique du composé pur, déterminer en poids la teneur en chacun des composés dans les différentes fractions.

C. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous ne dresserons pas ici les nombreux tableaux des coupes de distillation en fonction : 1° du poids de chacune des fractions obtenues et de sa température de passage; 2° de la valeur relative de la constante diélectrique correspondante avant et après que les cristaux qui peuvent en résulter aient été séparés; 3° de la température du bain et du débit de distillation. Nous indiquerons seulement : d'une part *le schéma de l'évolution de la constante diélectrique ε en fonction des paliers fixes de distillation*, d'autre part les conclusions que les tableaux mentionnés nous ont permis de tirer avant de tracer le schéma en question. Nous ferons d'abord remarquer *qu'en suivant l'allure de la constante diélectrique au cours du fractionnement, on peut mettre en évidence les valeurs asymptotiques de cette constante en fonction de la nature de mélanges obtenus et fixer ainsi le sens de cette évolution par rapport aux condi-*

tions de la réduction par l'amalgame (Pour les détails voir : *Thèse Ing.-Doct.*, Paris, 1955, texte ronéotypé).

1° Partant de fractions distillant entre 112°-120°/14 mm, et qui proviennent de plusieurs réductions, nous avons constaté, par l'examen de la proportion de produit recueilli à chaque coupe de distillation et par l'évolution de la constante diélectrique que : ces fractions recèlent un nouveau corps liquide qui n'avait pas été signalé dans la réduction de l'oxyde de mésityle et que son palier de distillation doit se situer à $E_{17} = 100^\circ$ -105°.

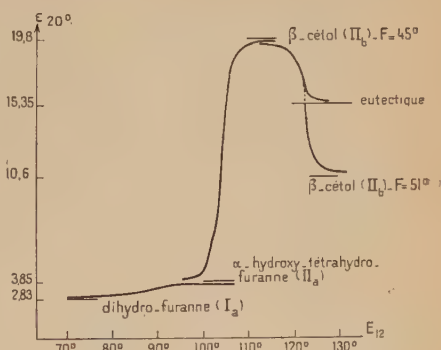


Fig. 1. — Variation de ϵ en fonction du fractionnement.

2° Au cours de la distillation ce palier marque une chute du point d'ébullition vers 90°/17 mm en même temps que l'on observe une déshydratation partielle.

3° En partant de fractions intermédiaires, situées de part et d'autre de $E_{12} = 114^\circ$, la valeur de la constante diélectrique tend au cours du refractionnement vers deux limites fortement éloignées l'une de l'autre.

4° D'une valeur voisine de 19, la constante diélectrique redescend vers une nouvelle limite supérieure à celle que l'on observe entre 90°-105°/12 mm.

5° Tous les fractionnements, entre 124°-126°/12 mm, conduisent à une même limite.

a) Le resserrement de la coupe de distillation pour des produits passant entre 120°-125°/12 mm introduit dans la valeur de la constante un grand écart entre les fractions de tête et de queue.

b) Les produits liquides, provenant après essorage des cristaux obtenus et correspondant à la valeur de $\epsilon_{20} = 15,35$, soumis à des trempes répétées à -11° , finissent par donner partiellement après nouvel essorage des cristaux dont les points de fusion respectifs sont 45° et 51°. On obtient toujours cependant une fraction fondant entre -7° et -5° et distillant à température constante : elle constituerait donc un eutectique cétolique ($\epsilon \approx 15,35$).

c) Une série de fractions cristallisées obtenues après distillation entre 117° - $119^{\circ}/12$ mm donne une constante diélectrique du produit surfondu ($\epsilon_{-0.0} \approx 18$). Les cristaux fondant à 45° ($\epsilon_{20.0} = 19.8$), séparés de leur mélange, évoluent en cours de distillation vers l'eutectique.

Il y a là sans doute, l'indice d'un phénomène de stéréoisomérisation entre les deux composés ($F = 45^{\circ}$ et $F = 51^{\circ}$), qui s'accompagne d'une syncrystallisation partielle. En effet la fusion partielle des fractions cristallines rassemblées et l'évolution de la constante diélectrique ne peuvent s'expliquer que par une accumulation du produit (II_b) fondant à 51° . D'autre part, un mélange à poids égal de cristaux de points de fusion respectifs 51° et 45° , se liquéfie pour conduire à une valeur de $\epsilon_2 = 15.3$.

Indépendamment des déterminations chimiques, ces phénomènes venaient éclairer le rapprochement à faire pour les deux structures correspondantes (II_b) et éclairer la possibilité de filiation structurale du composé cristallisé ($F = 45^{\circ}$) et du produit liquide dihydro-furannique (I_a ; $\epsilon_{20} = 2.83$) qui avait pu être un moment envisagée.

6° *Les cristaux obtenus* à partir de fractions correspondant à $E_{12} = 128^{\circ}$ - 130° , examinés au cours des coupes de distillation, permettent de fixer, pour le produit pur (II_b , $F = 51^{\circ}$), la valeur de la constante diélectrique à $\epsilon_{20.0} = 10.6$. Et, dans ce cas, il n'y a pas d'évolution vers l'eutectique.

7° *Les fractions correspondant à $E_{14} = 105^{\circ}$ - 110°* , indiquent un phénomène de déshydratation, en même temps que l'on isole, en quantité très appréciable, le produit dihydrofurannique (I_a , $\epsilon = 2.83$) ainsi que le produit fondant à 45° et enfin le produit liquide (II_a , $E_{13} = 99^{\circ}$ - 104° ; $\epsilon_{-0.0} = 3.85$) en quantité bien plus importante que le précédent.

8° Cependant les fractions correspondant à $E_{12} = 99^{\circ}$ - 103° donnent au fractionnement le composé distillant à $E_{12} = 70^{\circ}$; $\epsilon = 2.83$.

Nous avons ainsi confirmé que c'est bien la fraction liquide ($E_{12} = 99^{\circ}$ - 103°) qui correspond à l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne hypothétique (II_a) engendrant par déshydratation le dihydrofuranne (I_a). Cette fraction (II_a) présente une instabilité relativement grande suivant les conditions de la réduction par l'amalgame de sodium. par suite de l'existence d'un mélange de stéréoisomères cis-trans possibles pour le composé (II_a) où le groupe OH serait soit stabilisé dans la molécule, soit s'éliminerait avec formation de H_2O . Nous démontrerons ultérieurement par une étude spectrale la structure tétrahydrofurannique de (II_a), et dans l'étude de l'orientation de la réaction, nous montrerons quelles conditions permettraient de tendre sélectivement vers le stéréoisomère le plus instable.

CHAPITRE II

Orientation de la réduction. Résultats expérimentaux.

Ainsi que nous l'avons précédemment posé, l'hétérogénéité du milieu, accentuant les inégalités de développement des différents stades de la réduction par l'amalgame de sodium et rendant possible une orientation sélective de la réaction, nous avons fait varier plusieurs facteurs :

1° LE VOLUME DE LA PHASE AQUEUSE INITIALE, en modifiant le volume d'eau employé, pour avoir au départ un pH voisin de la neutralité et de façon à créer une action différente de la soude suivant sa concentration au fur et à mesure de la réaction.

2° LE pH DE LA PHASE INITIALE, EN LA RENDANT BASIQUE DÈS LE DÉPART, par addition préalable de poids variable de soude dans le mélange réactionnel.

3° LA TEMPÉRATURE à laquelle la réduction est effectuée.

4° LA QUANTITÉ DE SODIUM EMPLOYÉ, pour modifier la concentration de l'amalgame et par suite celle de la soude dans le milieu.

5° LE pH DE LA PHASE AQUEUSE, EN LA RENDANT ACIDE par mélange direct d'acides, et par addition graduelle et lente du même acide, au fur et à mesure de l'attaque de l'amalgame, de façon à modifier le rapport entre la forte basicité qui se développe dans le milieu et les conditions d'attaque de l'amalgame par l'émulsion du mélange réactionnel.

Ici nous devons rappeler que la vitesse de dégagement de l'hydrogène à la surface du mercure est beaucoup plus grande en milieu fortement acide. Ce facteur se combine avec la vitesse à laquelle la soude se dissout dans la phase aqueuse.

6° ENFIN L'EMPLOI DE CATALYSEURS : sels, charbon actif, *noir animal*, pour modifier les phénomènes d'adsorption et de polarisation au cours de la réaction.

Nous grouperons donc les résultats de façon à faire apparaître la signification du rôle de chacun de ces facteurs, qui interfèrent sans cesse les uns avec les autres pour orienter la tendance de cette réduction, soit vers le produit dihydrofurannique de réduction de l'oxyde de mésityle, soit vers l' α -hydroxytétrahydrofuranne correspondant. Chacun de ces deux produits prédomine respectivement en mélange avec les β -cétols isomères produits également dans la réduction.

Nous ferons figurer également des exemples montrant les écarts par rapport à la tendance sélective, dus à la complexité des interactions. Ce phénomène a d'ailleurs été accentué par le fait que nos amalgames ont eu deux origines : l'une de laboratoire, l'autre industrielle. Dans

TABLEAU I

Nos	Température de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Teneur en composé dihydro- furanique (I _a) (p. 100)	Teneur en composé α -hydroxy- tétrahydro- furanique (II _a) (p. 100)
1	$\leq 0^{\circ}$	5,72	4 500	1 000	33,4	—
2	$\leq 0^{\circ}$	9,08	4 500	1 000	34	—
3	$\leq 0^{\circ}$	8,57	4 840	1 000	34,6	—
4	$\leq 0^{\circ}$	7,98	4 500	1 000	33,2	—
5	$\leq 0^{\circ}$	10,5	4 100	1 000	36	—
6	$\leq 0^{\circ}$	12,2	6 000	1 000	35	—
7	$\leq 0^{\circ}$	10,5	5 500	1 000	31	1,5
8	$\leq 0^{\circ}$	9,08	5 200	1 000	28,4	4
9	$\leq 0^{\circ}$	9,3	18 850	1 000	29	7,8
10	$\leq 0^{\circ}$	7,8	4 500	1 000	9,2	27
11	$\leq 0^{\circ}$	15,9	6 000	1 000	7	35
12	$\leq 0^{\circ}$	7,56	4 500	1 000	—	31
13	C ¹⁰ = -20	12	11 755	1 000	30	—

ce dernier cas, les amalgames ont dû être employés après des temps différents ; ce qui, malgré les précautions prises, introduit la présence de soude au départ d'une façon plus ou moins variable.

REMARQUE. — Ayant opéré *avec et sans éther* dans le mélange initial, et ayant constaté la même tendance de la réaction dans les deux cas (en milieu initialement neutre et avec une concentration en sodium ne dépassant pas $1,5 \cdot 10^{-3}$), nous ne ferons l'examen critique du rôle de l'éther et nous ne le mentionnerons que dans les exemples où nous observerons des anomalies par rapport à la tendance sélective.

REMARQUE. — Le poids d'oxyde de mésityle employé est de 32 g, celui de la glace, avec laquelle on agite rapidement la phase initiale aqueuse, est de 300 g. Les nos 1 à 12 correspondent à des expériences utilisant, dans la phase initiale, un volume de 200-300 cm³ d'éther, pour la plupart d'entre elles ; le rendement global en produits réduits est de 75-85 p. 100. Cependant lorsque le volume d'éther est porté à 500 cm³, ce rendement est abaissé d'une façon très sensible. Ceci s'explique par le fait que les molécules qui réagissent en phase aqueuse et à la surface du métal ont tendance alors à être soustraites par l'éther à l'action de l'hydrogène. L'écoulement du mélange réactionnel, quoique assez rapide prend plusieurs minutes. L'exemple n° 13 figure le cas où l'on n'emploie pas du tout d'éther, et où le mélange est versé, par le goulot large de l'ampoule à decanter, encore bien plus rapidement. La durée des réactions est en moyenne de 2,15 h (tableau I).

REMARQUE. — On utilise la glace (300 g) en forme de cube et non pilée pour éviter une trop forte dilution dans la phase initiale. L'expérience n° 14 a été faite avec 24 g d'oxyde de mésityle et 130 cm³ d'éther ; sa durée étant de 1,10 h. Dans les cas nos 15 à 21, on met en œuvre 32 g de cétone et on n'emploie pas d'éther ; la durée de réaction étant de 2,30 h ; le rendement global de 80-85 p. 100 (tableau II).

REMARQUE. — Le poids de glace est de 350 g, celui d'oxyde de mésityle 32 g. Pour les nos 22 et 23 la durée de réaction est de 2,30 h ; de 1,30 h pour les nos 24 à 28 ; de 1 heure pour les nos 29-30 ; de 2 heures pour le n° 31 ; le rendement global de 85 p. 100 en moyenne (tableau IIIa).

TABLEAU II

N ^{os}	Tempé- rature de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Teneur en composé dihydro- furanique (I _a) (p. 100)	Teneur en composé α -hydroxy- tétrahydro- furanique (II _a) (p. 100)
14	$\leq 0^\circ$	8,08	4 500	500	11	23
15	$\leq 0^\circ$	8,5	19 000	500	—	30
16	$\leq 0^\circ$	10	19 440	500	—	33
17	$\leq 0^\circ$	10	18 800	500	—	43
18	$\leq 0^\circ$	20	18 850	500	—	43
19	$\leq 0^\circ$	18	4 000	500	—	35
20	$\leq 0^\circ$	15	4 000	500	—	44
21	$\leq 0^\circ$	10	18 850	2 000		33

TABLEAU IIIa

N ^{os}	Tempé- rature de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Poids en g NaOH ajouté	Teneur (en I _a) (p. 100)	Teneur (en II _a) (p. 100)
22	$\leq 0^{\circ}$	10	18 800	1 000	20	—	43
23	$\leq 0^{\circ}$	10	18 800	1 000	10	—	50
24	$\leq 0^{\circ}$	10	18 800	1 000	5	—	55
25	-1°	10	18 800	1 000	5	—	39
26	$\leq 0^{\circ}$	10	18 800	1 000	2	—	48,5
27	$\leq 0^{\circ}$	10	5 000	1 000	2	—	47,5
28	$\leq 0^{\circ}$	10	15 200	1 500	1	—	48,5
29	$\leq 0^{\circ}$	10	4 000	500	1	—	44
30	15°	20	10 000	500	1	—	20
31	20°	20	10 000	500	1	—	20

TABLEAU IIIb

N ^{os}	Tempé- rature de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Teneur en composé (I _a) (p. 100)	Teneur en composé (II _a) (p. 100)
32	-3°	36	10 000	1 000	—	35
33	-3°	30	10 000	1 000	—	38

REMARQUE. — Le poids d'oxyde de mésityle est de 43 g, la durée de réaction de 1 heure avec un rendement global de 50 p. 100 pour le n° 32 ; de 2 heures pour le n° 33 avec un rendement global de 85 p. 100.

Dans chacune de ces réactions 5 g de sulfate mercurique ont été préalablement saupoudrés à la surface de l'amalgame (tableau IIIb).

TABLEAU IV

N°s	Température de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Teneur en composé (I _a) (p. 100)	Teneur en composé (II _a) (p. 100)
34	25°	6,97	4 900	1 000	—	58,5
35	20°	5,88	4 500	1 000	—	45,5
36	12°	8,4	5 350	1 000	—	47,5
37	8°	8,4	5 350	1 000	—	44,5
38	8°	8,4	5 500	1 000	—	26,2
39	6°	6,3	3 220	1 000	—	32,2
40	5°	10,5	5 500	1 000	—	33
41	5°	8,4	5 500	1 000	—	52
II	4°	15,9	6 000	1 000	7	35
42	1°5	13	5 500	1 000	15,6	18,8

REMARQUE. — On met en œuvre dans tous ces cas 32 g d'oxyde de mésityle, sauf dans le cas n° 35 qui correspond à 24 g. On emploie partout un volume de 300 cm³ d'éther. La durée moyenne de réaction étant de 2,30 h, le rendement global oscille entre 70-85 p. 100 (tableau IV).

TABLEAU Va

N ^{os}	Température de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Acide employé	Teneur en composé (Ia) (p. 100)	Teneur en composé (IIa) (p. 100)
43	≈ 3°	15	13 500	1 000	20 cm ³ AcOH	—	55
44	»	16	12 000	1 000	50 cm ³ AcOH	33	14
45	»	20	9 000	1 000	50 cm ³ AcOH	5	40
46	»	12	7 000	1 000	50 cm ³ AcOH 4 g SO ₄ Hg	20	20
47	≥ 0°	18	5 000	1 000	30 cm ³ AcOH 10 g Ac ₂ Hg	10	35
48	— 4°	14	5 000	1 000	50 cm ³ AcOH 2 g noir animal	—	50

TABLEAU Vb

N ^{os}	Température de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Acide sulfurique	Teneur en (Ia) (p. 100)	Teneur en (IIa) (p. 100)
49	≈ 6°	28	13 500	1 000	100 cm ³ 10 N 200 » N/10	50	—
50	»	20	10 000	1 200	180 cm ³ 5 N 10 g charbon actif	12	30
51	»	24	9 200	1 200	180 cm ³ 5 N	—	50
52	»	22	9 200	500	155 cm ³ 5 N	—	55
53	»	19	9 000	500	130 cm ³ 5 N	—	50
54	»	10	9 000	1 000	100 cm ³ 10 N 5 g SZn	—	50
55	»	25	4 600	1 000	»	—	48

REMARQUE. — On met en œuvre 32 g de cétone. L'acide acétique cristallisable est ajouté directement dans la phase aqueuse avec 300 g de glace. Dans les expériences où l'on obtient le composé dihydrofurannique (I_a) l'acide est ajouté au fur et à mesure. La durée moyenne de réaction est de 1,30 h. On constate également la coloration des eaux due à la formation d'acétate ferrique. L'acétate de sodium étant hydrolysable, nous avons préféré l'emploi d'acide sulfurique conduisant à un sel non hydrolysable qui précipite au moment de l'extraction à l'éther (tableau Va).

REMARQUE. — La quantité d'acide mise en œuvre est soit équivalente au poids de sodium utilisé, soit inférieure. Le poids de glace est de 600 g. Dans l'expérience n° 49, l'acide 0,1 N est initialement mélangé à la phase aqueuse, puis on ajoute au fur et à mesure le volume d'acide 10 N, très lentement de façon à éviter une élévation de température.

Le rendement global est de 80 p. 100 (tableau Vb).

TABLEAU VI

N°s	Température de réduction	Poids en g de Na	Poids en g de Hg	Volume en cm ³ de H ₂ O	Poids de catalyseur	Teneur en composé (I_a) (p. 100)	Teneur en composé (II_a) (p. 100)
56	— 3°	22	4 100	500	10 g noir animal	40	déshydratation spontanée
57	— 3°	18	4 300	500	10 g noir animal	40	»
58	— 3°	12	10 000	500	10 g charbon granulé actif	—	35
59	— 3°	20	10 000	500	»	—	30

REMARQUE. — 32 g d'oxyde de mésityle, 400 g de glace. Durée de réaction 1,15 h.

Conclusions. — L'examen des tableaux I et II fait ressortir le rôle du volume de la phase aqueuse qui oriente la réaction soit vers le composé dihydrofurannique (I_a), soit vers l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne correspondant (II_a).

1° Ainsi lorsque le volume de la phase aqueuse est tel que l'on puisse obtenir une concentration de soude relativement forte avant que la totalité des molécules d'oxyde de mésityle ait pu être adsorbée et réduite à la surface de l'amalgame en ayant subi l'orientation privilégiée, on a tendance à obtenir exclusivement l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne. Ce résultat est obtenu avec un volume de 500 cm³ d'eau dans les conditions indiquées (tableau II).

2° Lorsque dans des conditions analogues, on emploie un volume d'eau double, égal à 1 000 cm³, le rapport de dilution de la soude, au fur et à mesure de sa formation dans le milieu, est tel que l'on obtient assez régulièrement le dihydrofuranne (tableau I). Avec un volume d'eau encore plus grand et égal à 2 000 cm³ la concentration de la soude dans le milieu devient telle qu'elle peut s'exercer bien avant que les molécules aient subi la réduction privilégiée en dihydrofuranne, et l'on obtient l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne (ex. n° 21).

3° Le rôle de la soude est tout à fait mis en évidence par les tableaux IIIa et IIIb. Quel que soit le volume d'eau employé, on a tendance à obtenir exclusivement l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne lorsque l'on a ajouté préalablement de la soude (tableau IIIa); ou bien lorsque la quantité de sodium mise en œuvre est relativement élevée et qu'une forte concentration de soude peut s'exercer rapidement sur les molécules d'oxyde de mésityle (tableau IIIb). Cependant dans ce dernier cas il y a baisse de la teneur en ce produit et augmentation de la teneur en produits cétoïques (quoique dans les expériences nos 32-33, nous ayons mis en œuvre du sulfate de mercure, nous pensons que son action polarisante ne s'exerce pas pour la formation de l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne).

REMARQUE. — Les tableaux I et II montrent que par rapport à la tendance de la réduction soit vers le dihydrofuranne, soit vers l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne correspondants à l'oxyde de mésityle, on observe pour les rendements obtenus des anomalies, malgré l'équivalence des volumes d'eau employés. Ceci s'explique :

a) D'une part, par la différence de la rapidité de l'écoulement du volume total du mélange réactionnel, et par la présence d'éther formant à ce stade deux couches (malgré l'agitation préalable dans l'ampoule à décanter) : l'une organique, l'autre aqueuse conduisant dans le temps à une différenciation de l'action de la soude formée et de la polarisation à la surface du métal (ex. nos 9-10-11).

b) D'autre part, l'emploi d'un amalgame d'origine électrolytique et industrielle, utilisé après un certain temps, introduit à nouveau dès le départ, malgré les précautions que nous avons prises, l'influence de la soude, accentuée par l'hétérogénéité de la phase liquide due à la présence d'un volume important d'éther (ex. nos 12-14).

4° Le tableau IV met en évidence le rôle déterminant de la *température* à partir d'une certaine limite : *entre 15°-25° se forme, avec de très bons rendements l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne*. Il serait peut-être utile de voir la relation qui existe entre la vitesse de dissolution de la soude dans la phase liquide et la température.

5° Le rôle des discontinuités de pH et les conditions d'acidité sont mis en évidence par les tableaux Va et Vb. L'exemple n° 49 montre que suivant que l'on ait ajouté l'acide complètement dans la phase aqueuse ou au fur et à mesure de la réduction, le résultat peut être inversé entre le dihydrofuranne et l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne.

6° Le rôle des phénomènes de surface est mis en évidence par deux faits :

a) L'emploi d'éther, comme solvant, nous a permis d'observer la formation de nappes de mercure, dans une sorte d'état semi-colloïdal. Cette action doit intervenir dans la formation et l'adsorption des états intermédiaires de réduction au niveau des centres actifs du métal. Ces nappes grises d'oxyde mercurieux et de mercure semi-colloïdal engendrent au bout d'un certain temps, au cours de la décantation, du mercure métallique à la surface duquel on peut observer un dégagement gazeux. L'observation de ce dernier phénomène est à rapprocher de la méthode indiquée par Sigmondi (*) où l'éther est employé pour concentrer les solutions colloïdales de certains métaux. La très forte dispersion du mercure et la tension superficielle à l'interface eau-éther permettraient de comprendre le phénomène.

b) Le tableau VI montre que, malgré l'accumulation des conditions devant orienter la réduction sélectivement vers l'obtention de l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne, nous isolons le dihydrofuranne par une déshydratation spontanée des produits de la première distillation. *Ce résultat est obtenu en ajoutant au mélange réactionnel du noir animal*. Nous pensons qu'il y a là un phénomène d'adsorption sélective et de multiplication très rapide des centres actifs d'hydrogénation qui favorisent l'existence de la forme stéréoisomère la plus instable de l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne.

RESUMÉ. — 1° Avec un amalgame dilué dont la concentration se situe approximativement entre 10^{-3} et $1,5 \cdot 10^{-3}$, à basse température (celle-ci ne devant jamais dépasser 0° dans les premières minutes de la réaction, et pouvant monter jusqu'à 5° lorsqu'on emploie de l'éther); on obtient avec un volume d'eau de 1000 cm³ et en phase initialement neutre le composé dihydrofurannique (ex. n° 13).

2° Les meilleures conditions de préparation du composé dihydrofurannique, consiste à acidifier au départ la phase aqueuse avec de

(*) SIGMONDI, *Chimie colloïdale*, 1926.

l'acide sulfurique dilué, et ensuite à ajouter au fur et à mesure un volume du même acide plus concentré (ex. n° 49).

3° L' α -hydroxy-tétrahydrofuranne se prépare avec les meilleurs rendements, en mettant en œuvre une phase initialement neutre ou légèrement alcaline à une température voisine de $+20^\circ$, et en n'employant pas d'amalgame trop concentré quand le volume de la phase aqueuse est relativement petit.

CHAPITRE III

Identification des composés.

Composé (I_a) dihydro-furannique (C₄H₆O). — Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$E_{11} = 70^\circ; n_D^{155} = 1,4623; d_{4.4}^{15.5} = 0,876; \epsilon_{20} = 2,83.$$

Nous démontrons la structure dihydro-furannique au chapitre IV à partir de son spectre infra-rouge.

L'hydrogénation sur nickel de Raney, en milieu alcoolique, conduit à un produit passant à $E_{10} = 90^\circ$ et dont le spectre infra-rouge indique la structure tétrahydro-furannique : sont modifiées les bandes qui correspondaient à la liaison nucléaire. Aucune bande OH ne ressort à l'infra-rouge. C'est donc le carbure hétérocyclique.

10 g de dihydrofuranne sont agités avec 500 cm³ d'eau en présence de 5 kg de mercure pour vérifier si, dans les conditions de la réaction, on pourrait avoir hydratation de I_a en II_a. Après extraction, on obtient encore 9 g de produit non altéré.

Composé (II_a) tétrahydro-furannique (C₄H₈O₂). — 1° L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE est difficile à réaliser à cause de l'instabilité du produit. Si le prélèvement ne se fait pas par tirage à la trompe, mais par capillarité, avec chauffage préalable et refroidissement du tube, les résultats sont très variables. Dans des conditions favorables, on obtient :

$$\text{Tr. p. } 100 : C, 72,7; H, 11,3. — \text{Calc. : } C, 72,6; H, 11,1,$$

pour un échantillon dont les constantes sont les suivantes :

$$E_{12} = 102^\circ; n_D = 1,467; D_{12.5}^{40} = 0,943.$$

$$\text{RM} = 58,27 \text{ pour } 58,54; z = 3,85, \mu = 1,5.$$

I.-R. (OH) : 3,411 cm⁻¹. L'U.-V. ne présente pas de maxima cétonique.

La démonstration de sa structure tétrahydro-furannique est faite au chapitre IV, par l'examen des planches.

Les deux stéréoisomères de l' α -hydroxy-furanne sont identifiés par leur comportement à la distillation. Au refractionnement, le composé instable se déshydrate dans des proportions massives. L'absorption OH et éthylénique pour le stéréoisomère stable se déplace vers les grandes fréquences, par rapport à la forme instable. La constante diélectrique a également une valeur plus faible.

Les groupements qui sont déterminants dans le phénomène de stéréoisomérisation sont le groupe hydroxyle et la chaîne latérale éthylénique. La position trans de ces deux groupes conduirait donc probablement à la forme la plus stable de l' α -hydroxy-tétrahydro-furanne.

2° ESSAI DE PRÉPARATION DU PHÉNYL-URÉTHANE. — Un poids de 2 g du composé (II_a) est ajouté à 1,5 g d'isocyanate de phényle puis additionné de 0,5 cm³ d'éther anhydre dans une ampoule dont l'extrémité capillaire très éloignée de la partie centrale est scellée. Le mélange laissé pendant une semaine dans l'obscurité à 16° conduit à 1,06 g de beaux cristaux, F : 228°, en même temps que l'on identifie le composé de déshydratation (I_a) à la distillation. Les cristaux purifiés s'identifient à la diphenyl-urée (F : 232°, N p. 100 = 12,77).

L' α -hydroxy-tétrahydro-furanne se déshydrate donc en présence de ce réactif.

3° ESSAI D'ADDITION DE (II_a) SUR LE DIHYDRO-PYRANNE. — Que ce soit en présence d'acide concentré ou en présence d'éther saturé par HCl gazeux, la réaction donne le même résultat sur la forme stable du produit (II_a) : on obtient résultant d'une déshydratation le dihydro-furanne (I_a) et un adduct (E₅ = 97°-100°, Tr p. 100 : C = 69,3 et H = 10,5) qui correspondrait au mélange de l'aldol résultant de l'ouverture du cycle dihydropyrannique en milieu acide (C₁₀H₁₈O₃ p. 100 : C = 64,5 ; H = 9,74) et du produit d'addition de cet aldol sur (I_a) (C₁₇H₃₀O₃ p. 100 : C = 73,1 ; H = 10,71).

4° HYDROGÉNATION PAR LE NICKEL DE RANEY. — Elle conduit au même produit d'hydrogénation que le dihydro-furanne. Cependant une partie du produit est sans doute isomérisée. Voir planches I.-R.

5° ESSAI DE DÉSHYDRATATION PAR LA SOUDE. — 5 g de (II_a) sont agités pendant 1 heure, sur 1 g de soude pure, après décantation la constante diélectrique n'a pas diminué vers la valeur de (I_a) indiquant la non-déshydratation du produit dans ces conditions.

Identification des produits cétoles II_b (1°). — Par leur point d'ébullition et leur point de fusion :

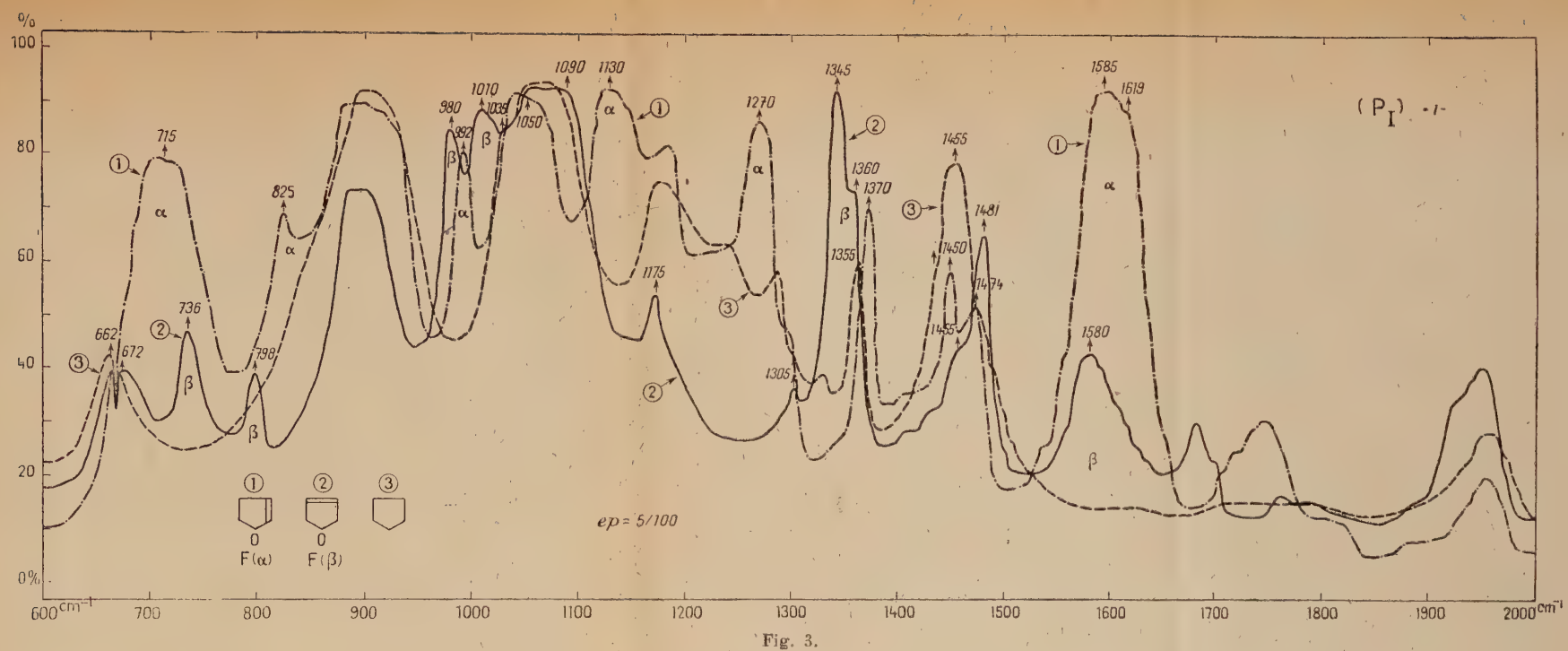


Fig. 3.

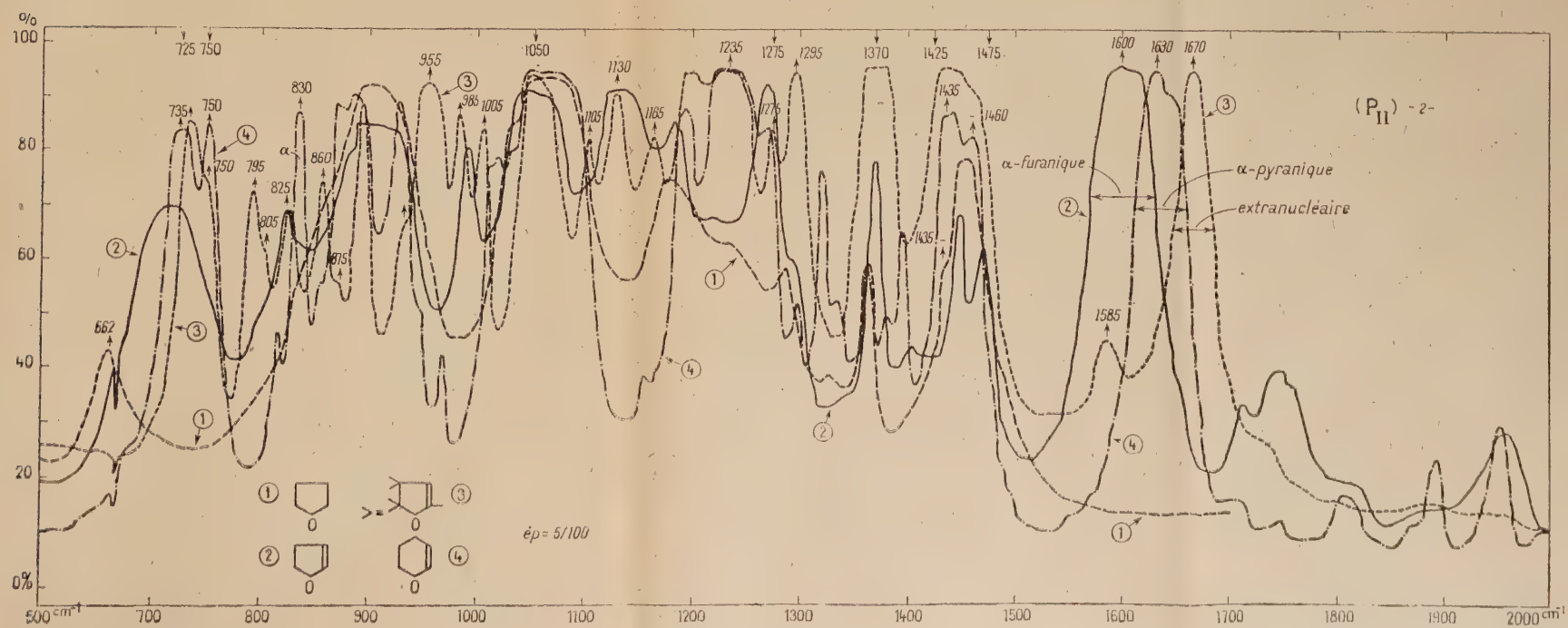


Fig. 4.

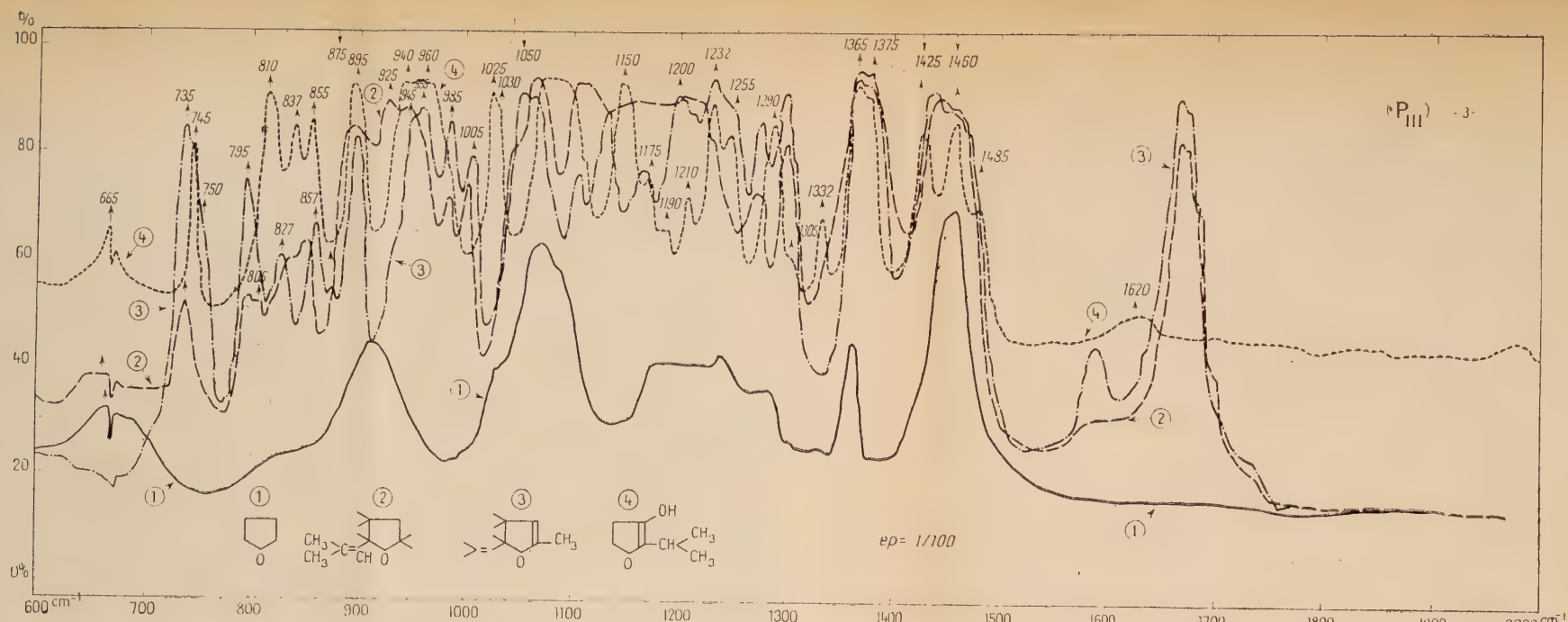


Fig. 5.

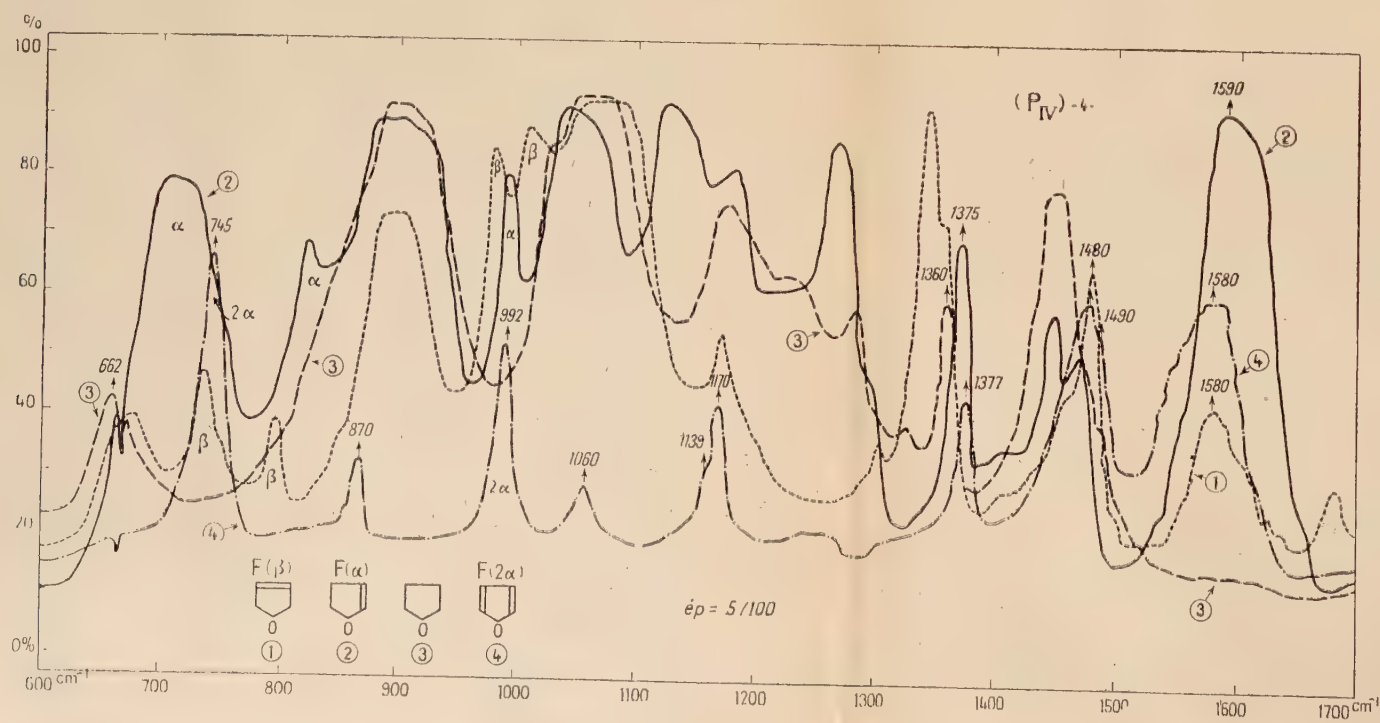


Fig. 6.

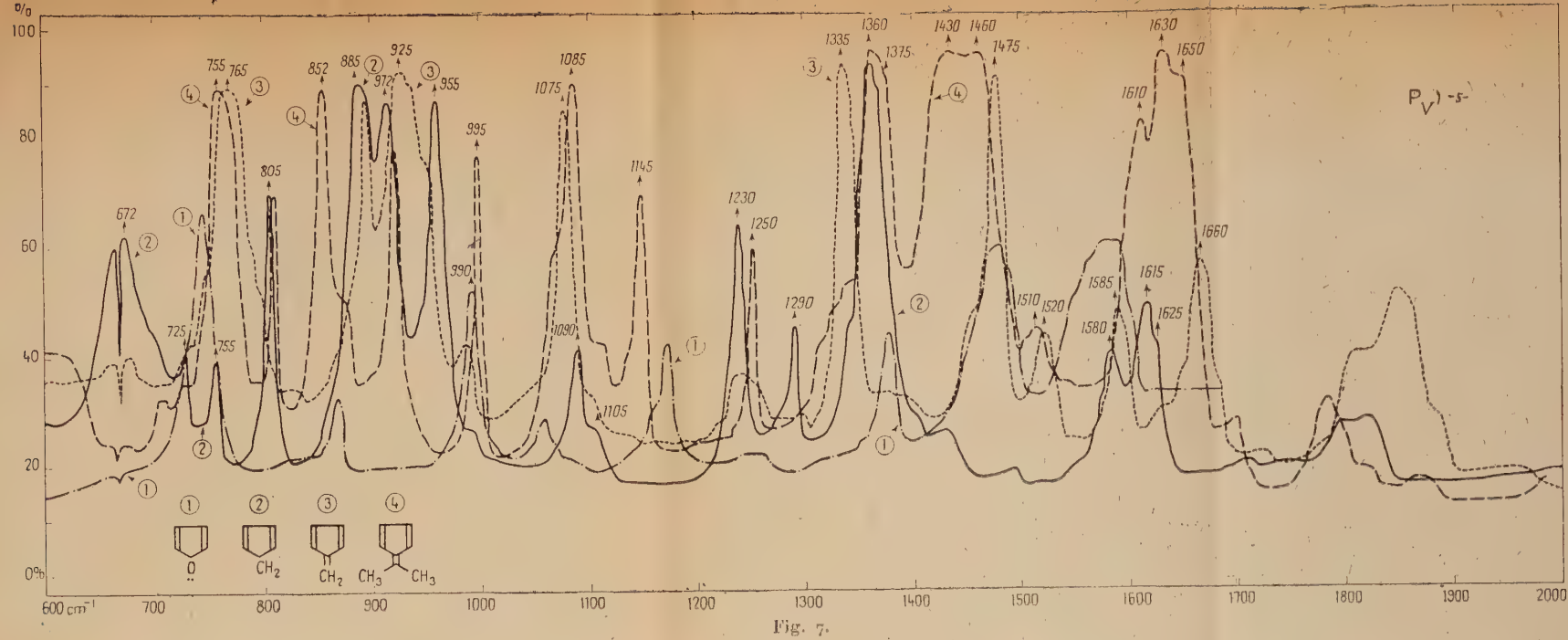


Fig. 7.

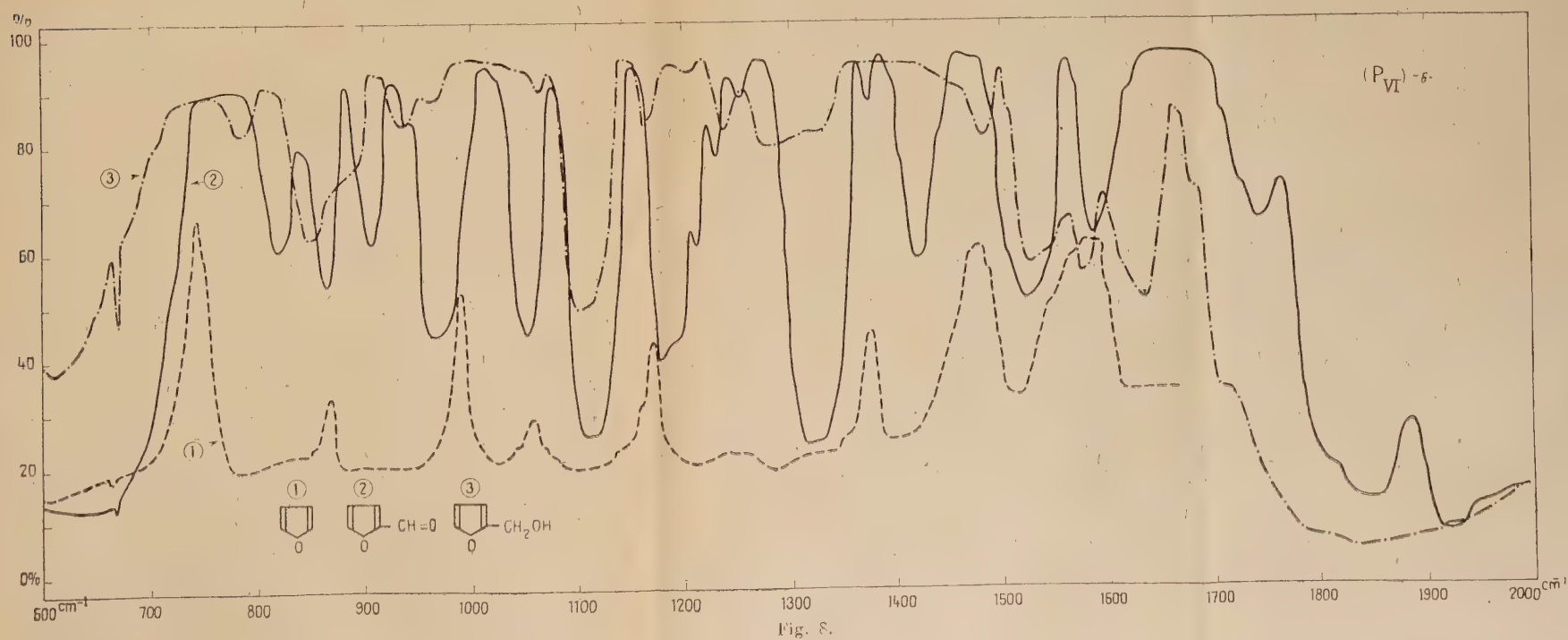


Fig. 8.

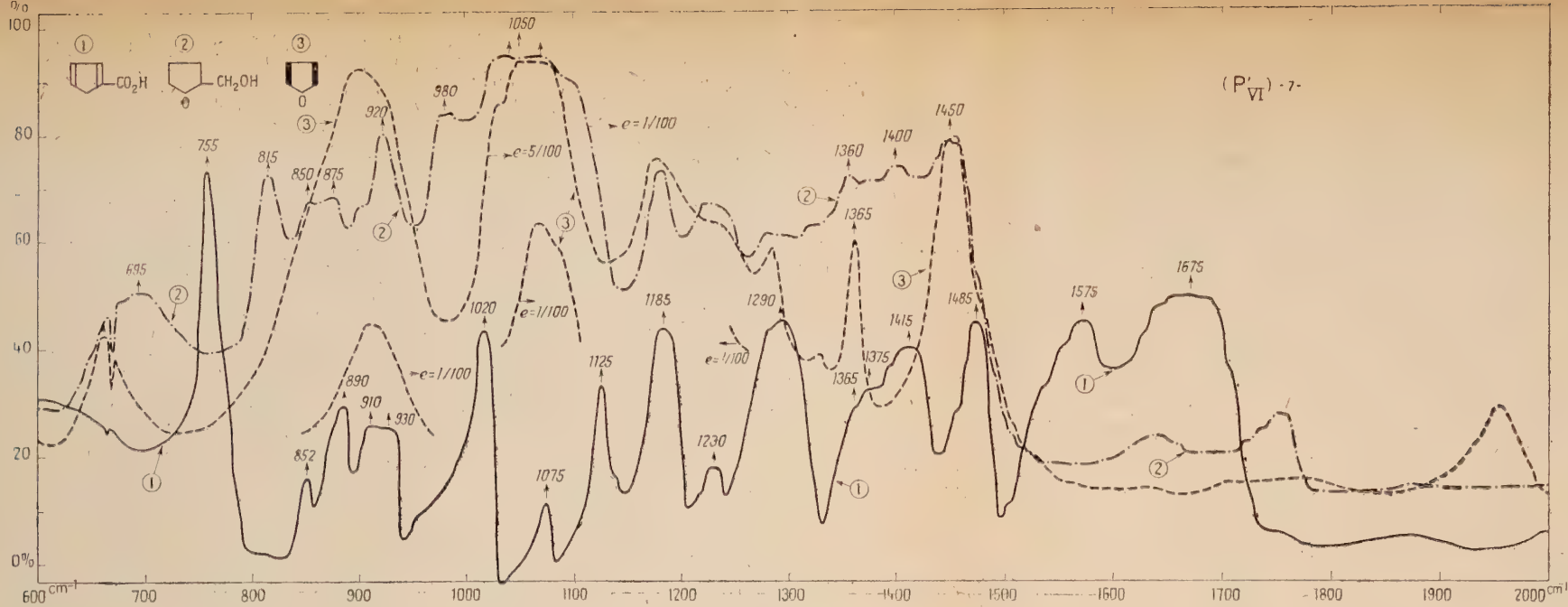


Fig. 9.

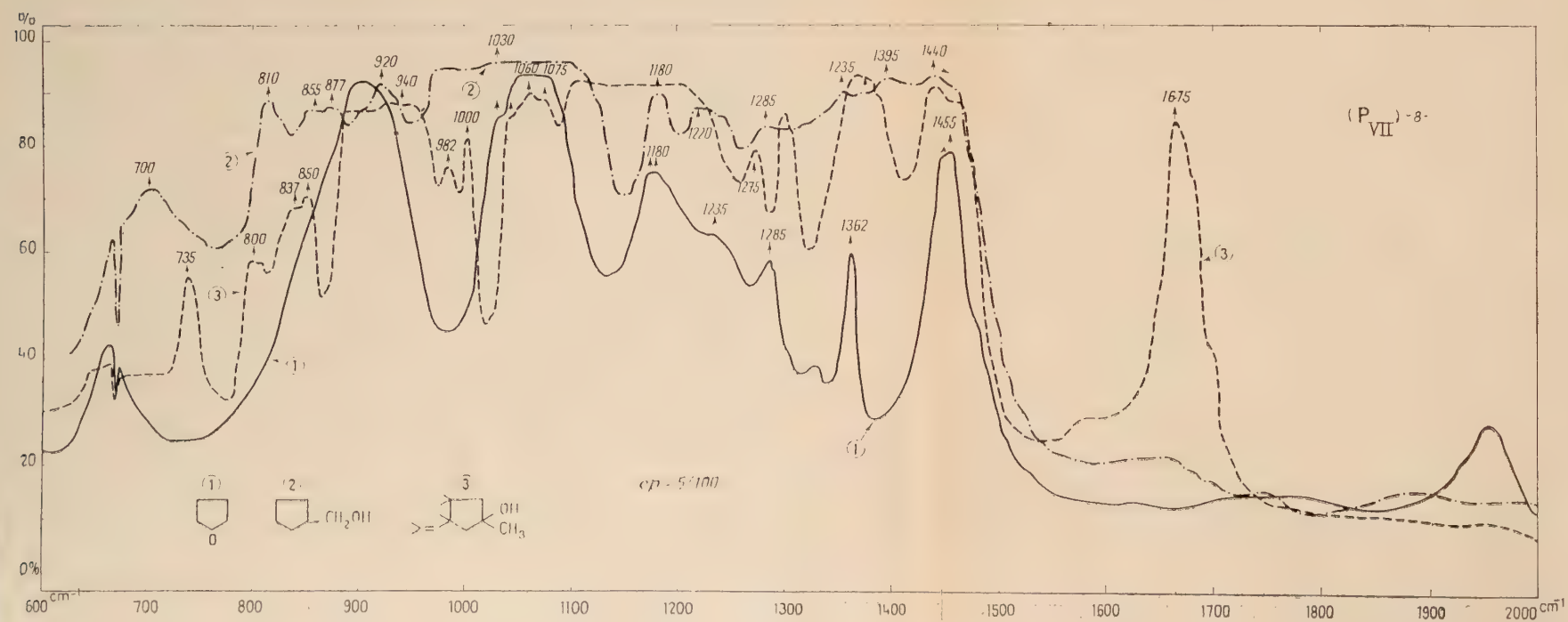


Fig. 10.

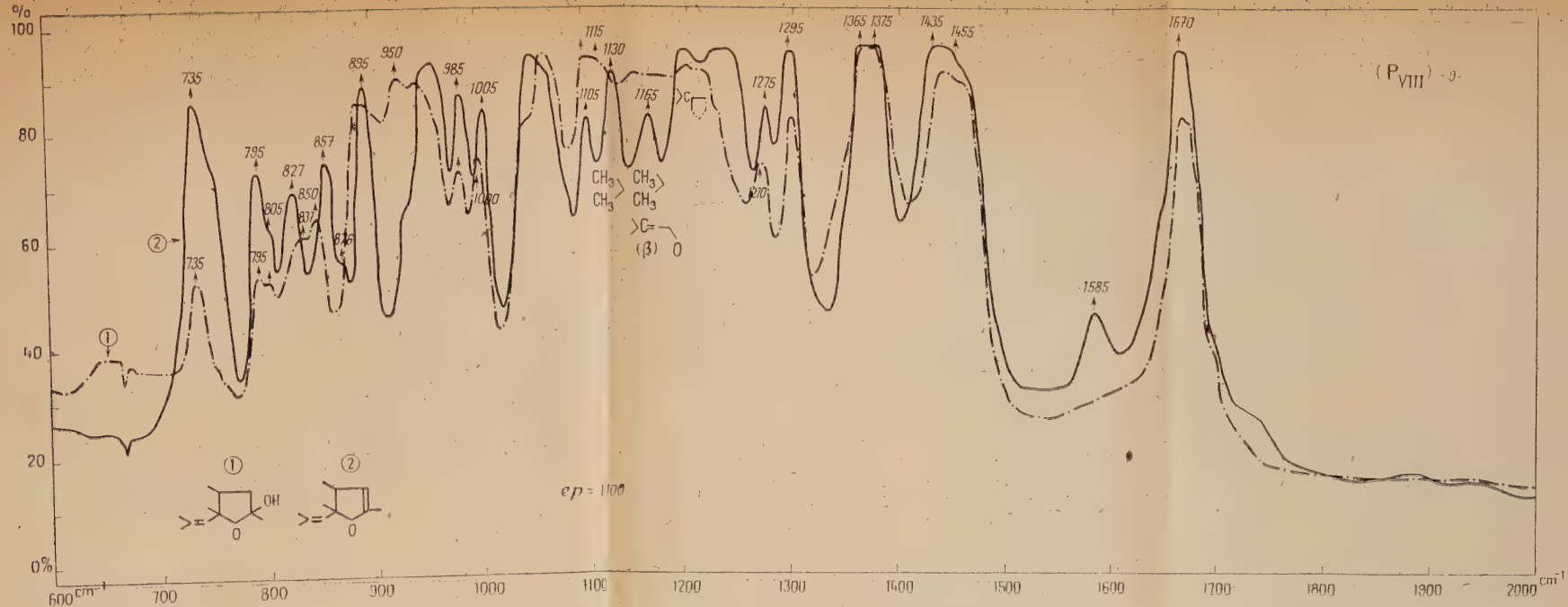


Fig. 11.

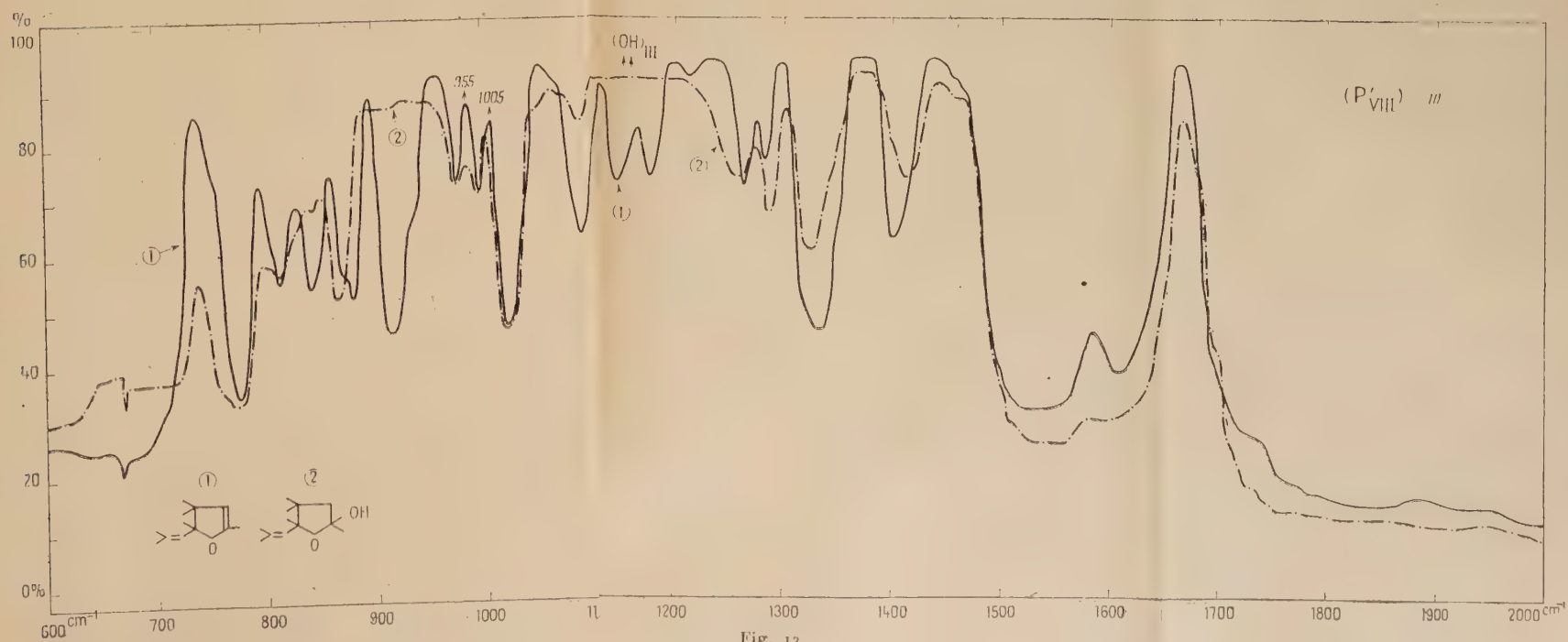


Fig. 12.

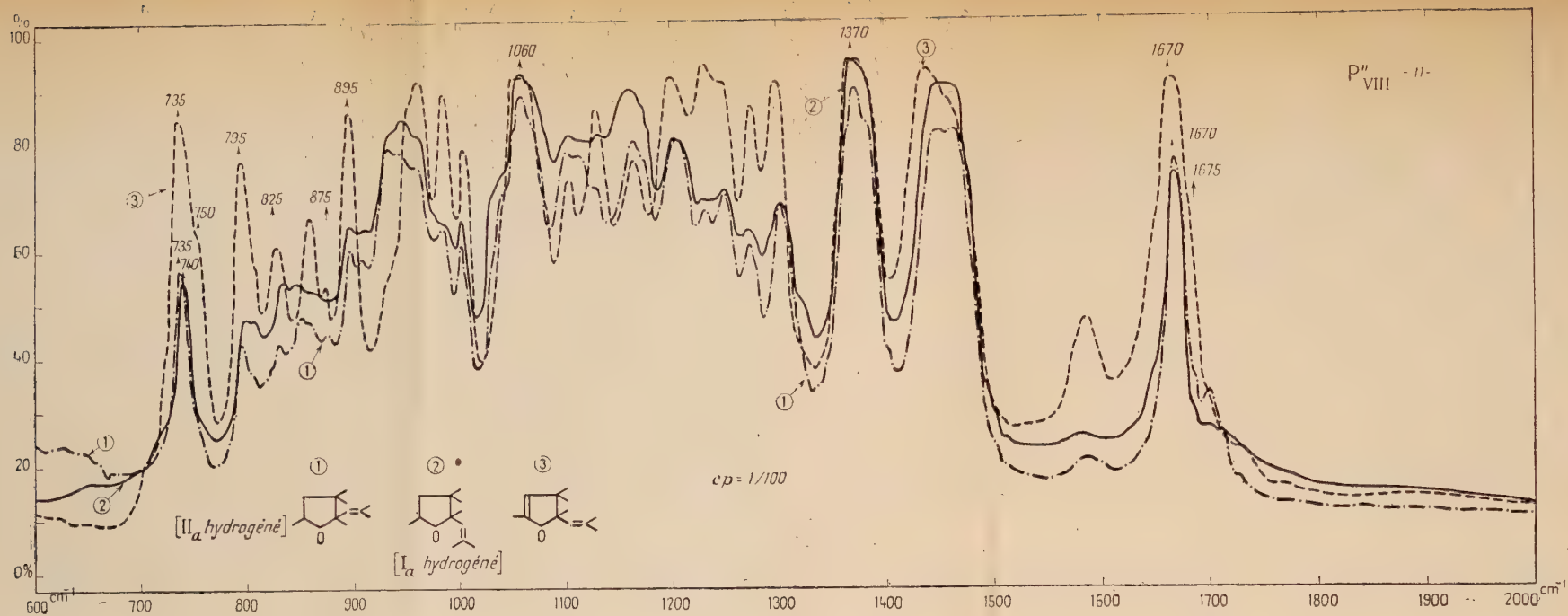


Fig. 13.

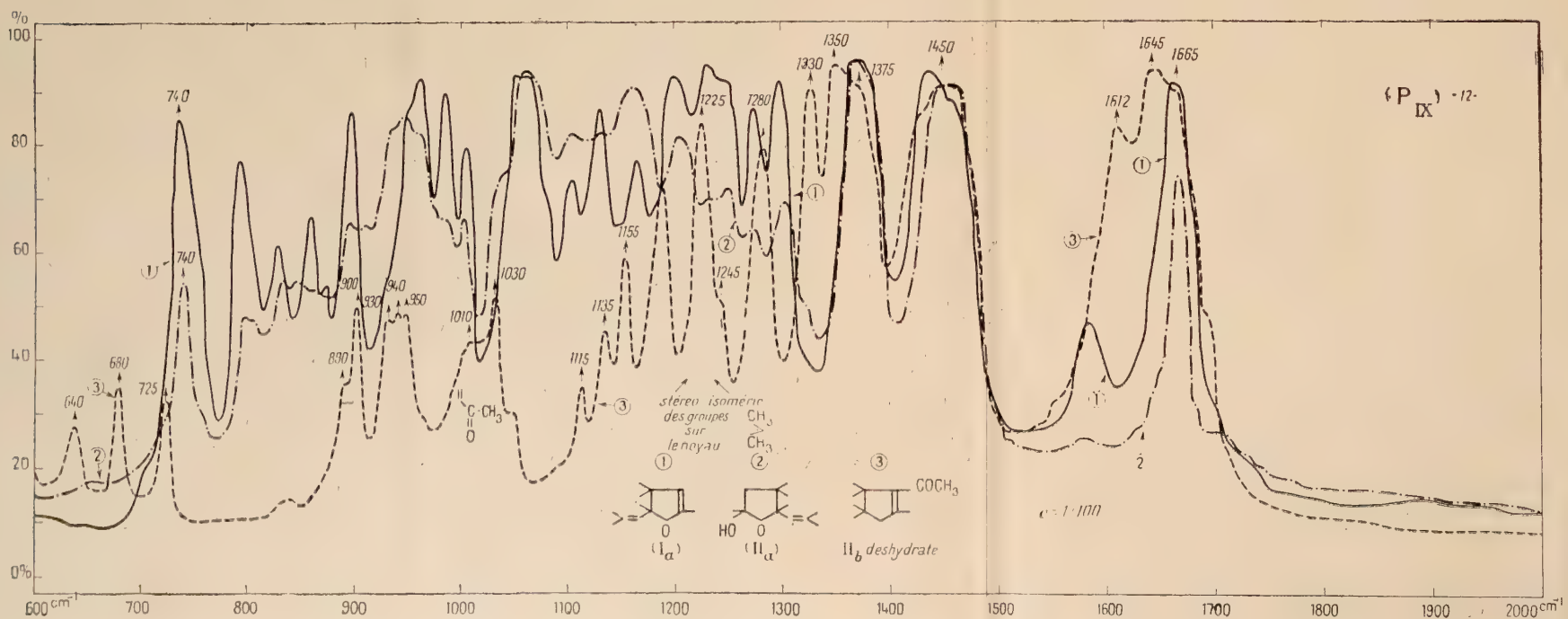


Fig. 14.

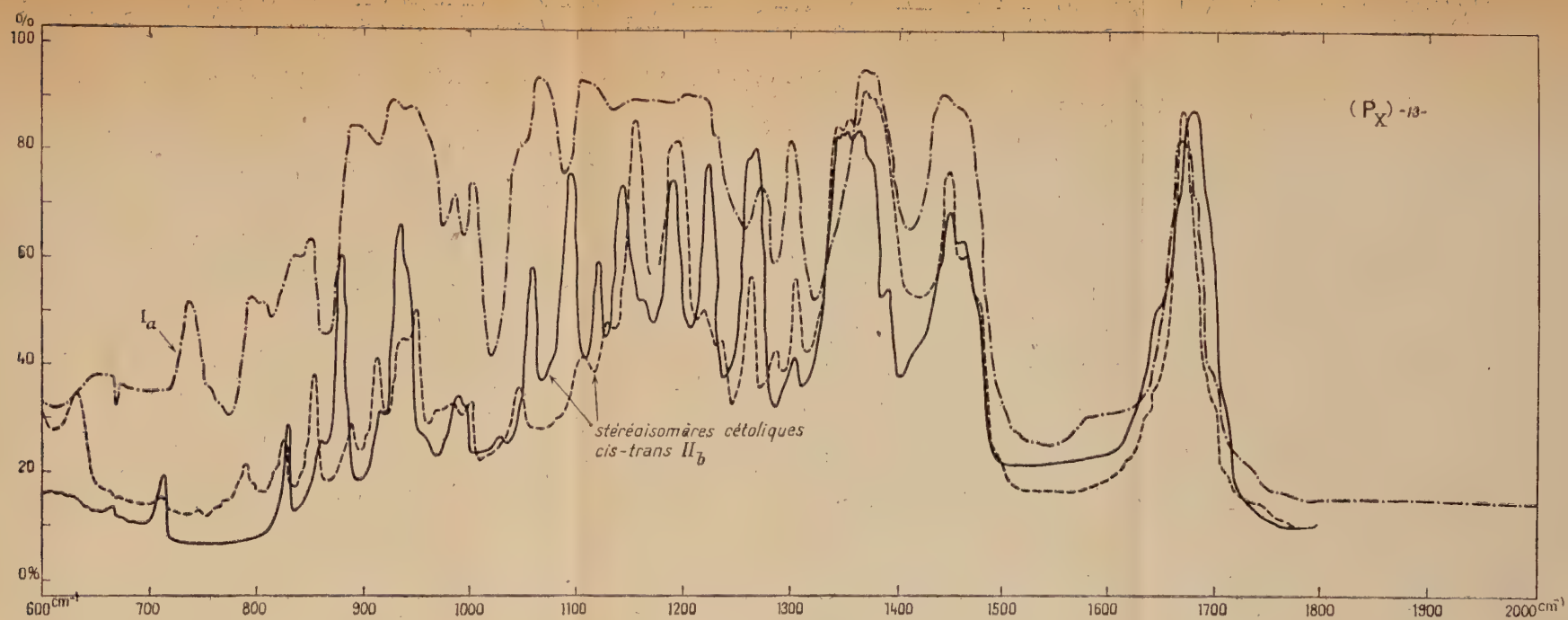


Fig. 15.

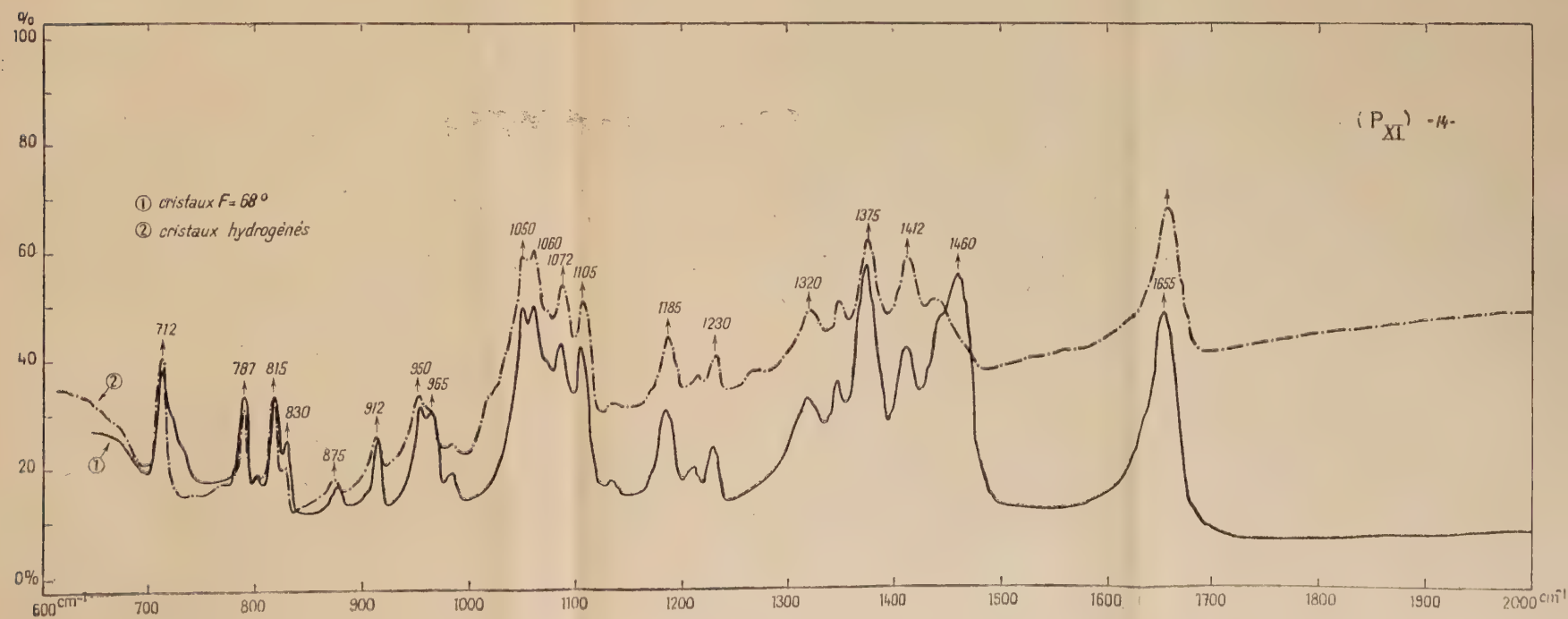


Fig. 16.

cis $E_{12} = 116^\circ$, $F = 45^\circ$,

trans $E_{12} = 130^\circ$, $F = 51^\circ$.

Par leur constante diélectrique à l'état liquide :

cis₂₀ = 19,8,

trans₂₀ = 10,6.

Par leur spectre infra-rouge que nous donnons dans les planches.

Caractérisation du produit glycolique : $F : 69^\circ$ - 70° . — Ce produit serait d'après Kolobielsky (¹²) un hydrate de glycol diéthylénique.

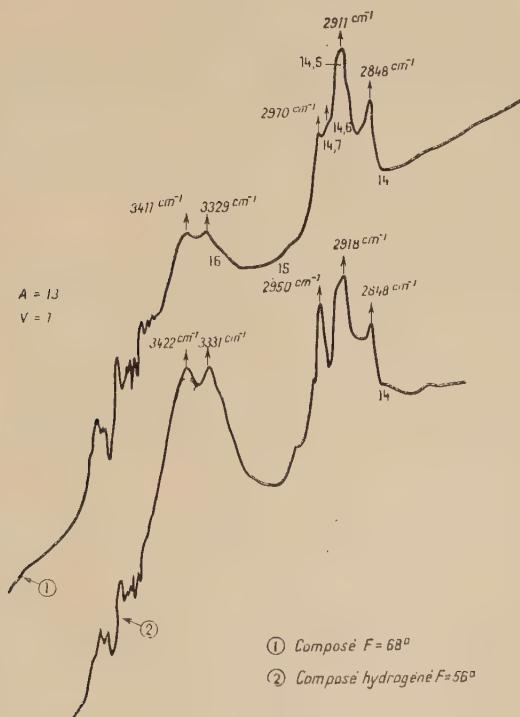


Fig. 2.

Nous l'isolons en quantité négligeable dans des expériences où nous avons employé l'acide acétique.

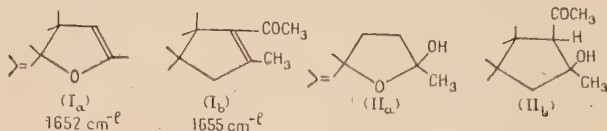
Nous donnons ses spectres infra-rouges (planche XI) en même temps que celui d'un produit fondant à $F : 58^\circ$, isolé par cristallisation fractionnée après avoir hydrogéné le produit, $F : 69^\circ$ - 70° sur nickel de Raney. Nous obtenons également une diphenyl-uréthane ($Np. 100 = 12,75$).

CHAPITRE IV

**Élaboration de la méthode d'étude
des structures dihydro-furannique
et tétrahydro-furannique par l'infra-rouge.**

Situation du problème. — Dans les déterminations de structure des composés obtenus par réduction condensatrice de l'oxyde de mésityle, un certain nombre de données spectrales établies par Kolobielsky ⁽¹²⁾ présentaient un caractère contradictoire avec les différenciations spécifiques que l'on était en droit d'attendre dans l'absorption infra-rouge pour ces différents composés, et en même temps ses résultats ne concordaient pas avec les nôtres. Les attributions de cet auteur étaient les suivantes :

1) D'une part à 1652 cm^{-1} pour la double liaison nucléaire du dérivé (I_a) dihydrofurannique, d'autre part à 1655 cm^{-1} pour le carbonyle du dérivé cyclopenténique (I_b) isomère du précédent :



2) A 1679 cm^{-1} pour la double liaison latérale du composé (I_a), à 1682 cm^{-1} pour le carbonyle du composé (II_b).

Nous trouvions (voir les planches) :

1) Pour un nouveau composé (II_a), engendrant par distillation et sous l'action de l'isocyanate de phényle, le composé (I_a), nous observions une bande à 1680 cm^{-1} qui venait recouper les deux bandes respectives voisines des deux cétoles stéréoisomères (II_b).

2) Pour le composé I_a , la bande attribuable à la double liaison de la chaîne latérale était à une fréquence plus basse, 1670 cm^{-1} , que celle indiquée par l'auteur cité en même temps qu'il apparaissait une nouvelle bande à 1585 cm^{-1} .

Cette série de données, à côté de la filiation respective des produits (I) et (II) introduisait malgré tout un doute sur la réalité de la structure tétrahydro-furannique du composé que nous avons isolé, en même temps qu'elle risquait de conférer un caractère d'incertitude aux résultats que l'infra-rouge pouvait donner dans ce domaine.

Enfin l'incompatibilité, entre l'attribution à 1652 cm^{-1} ⁽¹²⁾ pour l'absorp-

tion de la double liaison nucléaire, et l'attribution à 1585 cm^{-1} ⁽¹⁹⁾ en accord avec le caractère spécifique de l'absorption du noyau dihydro-furannique, risquait finalement d'amener un doute vis-à-vis de la nature dihydro-furannique du composé (I_a), par suite de toutes les mises au point successives ⁽⁹⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾ sur la structure des produits de réduction condensatrice de l'oxyde de mésityle.

Un des critères les plus efficaces pour trancher cette question était alors l'infra-rouge, à cause de la très grande instabilité du produit isolé. Nous avons donc procédé à la critique des méthodes qui avaient conduit Kolobielsky ⁽¹²⁾ à établir de telles données spectrales. Nous avons en même temps procédé à l'examen des spectres avec un appareil à double faisceau éliminant les bandes atmosphériques étrangères, et en procédant à la superposition des spectres des échantillons de (I_a) provenant de la réduction par l'amalgame d'une part, de celle par le magnésium et l'acide acétique d'autre part. A la lumière de ce travail, l'attribution à 1652 cm^{-1} pour la double liaison nucléaire de (I_a) s'est avérée fausse.

Les causes en étaient les suivantes :

1° l'examen avait été fait avec un appareil à simple faisceau qui n'élimine pas les bandes de la vapeur d'eau intenses dans cette région ;

2° la double liaison en α de l'oxygène dans un cycle à 5 chaînons devait avoir un caractère nouveau, et sa fréquence devait être nettement différente de celle d'une simple liaison éthylénique prise isolément ;

3° l'examen spectral n'avait porté que sur une région d'étendue très restreinte et séparée du reste du spectre.

Étude spectrale en série. — L'absorption dans l'infra-rouge résulte de la résonance entre la fréquence de l'onde électromagnétique incidente et les différentes fréquences des mouvements vibratoires de la molécule.

Dans une molécule complexe, l'expérience montre qu'il n'est pas possible de considérer ces mouvements indépendamment les uns des autres. En effet les champs électromagnétiques créés par les mouvements des particules chargées, ainsi que ceux de la molécule prise dans son ensemble, interfèrent les uns sur les autres pour modifier ces mouvements.

La méthode expérimentale permettant une analyse structurale consistera donc à superposer les spectres obtenus dans des conditions équivalentes pour une série de composés, en constituant des ensembles tels qu'ils fassent apparaître et disparaître l'élément structural qui doit être considéré comme un tout interdépendant de la molécule entière. Le

(19) R. NAHUM, *C. R.*, 1955, **240**, 1898.

choix des composés pour l'étude se fera donc à la lumière de la notion des groupes unitaires responsables de l'absorption. La caractéristique essentielle de la méthode consiste ainsi à considérer *simultanément* la parenté et les différences dans les molécules pour suivre l'évolution de l'absorption. De cette façon pourront être saisies avec sûreté les particularités structurales des composés organiques étudiés.

L'étude comparative de la position des bandes, de leur surface et de leurs limites permet *de définir de proche en proche des données spécifiques*.

L'étude expérimentale en série furannique ⁽¹⁹⁾ nous a montré que l'intensité et la largeur de la raie sont deux notions intimement liées dans le phénomène d'absorption et que par conséquent la surface définie par la courbe d'enregistrement a une importance très grande pour définir la nature de l'absorption et pour permettre une différenciation spécifique relative. Les résultats que nous dégagerons au fur et à mesure de l'examen des planches que nous avons constituées montrent toute la portée des critiques de M. J. Lecomte à l'égard des méthodes d'analyse infra-rouge, qui consistent à ne voir dans les molécules organiques que des vibreurs isolés et non des ensembles vibrants. D'autre part, dans sa thèse ⁽²⁰⁾, Mme Vincent-Geiss a montré la relation mathématique qui existe entre la demi-largeur de la bande et l'intensité de la raie. Elle a ainsi expliqué, pour une courbe du type de Lorentz, les écarts entre la largeur de bande pour une raie calculée et pour une raie observée (largeur efficace). La valeur plus grande de la largeur efficace de la bande montre aussi mathématiquement l'importance qu'il faut accorder constamment à *l'analyse simultanée de la position des bandes et des surfaces qu'elles délimitent*.

Nous pensons que : lorsque des éléments structuraux donnent des absorptions dans les mêmes régions, l'effet d'ensemble des mouvements vibratoires au sein de la molécule a tendance à se confondre pour ces différents éléments. En même temps leur caractère spécifique apparaît au travers de la différenciation des surfaces d'absorption. *Ainsi il y a un grand intérêt à considérer les attributions spectrales dans les molécules complexes comme des attributions d'ensemble, fonctionnelles, et non comme des attributions dues à un mode particulier de vibrations.*

Comparaison de l'infra-rouge avec le Raman des dihydro-furannes. —

La planche (P₁) est comparée avec le tableau du Raman des deux dihydro-furannes α et β , établi par M. le professeur Kirrmann au moment où l'isomère β avait été préparé pour la première fois par M. le professeur Normant.

⁽²⁰⁾ M^{me} VINCENT-GEISS, Thèse Paris, 1954.

Les deux dihydro-furannes nous ont été fournis par M. Paul.

Isomère α	Isomère β	Comparaison avec le cyclo-pentène
448 m	400 m	
825 f	672 f pt	
883 tf	736 f	
925 F	798 af	
992 af	890 aF	899 F
1 056 m	912 af	935 f
1 135 F	982 F	965 aF
1 186 tf	1 037 m	1 025 m
1 452 m	1 099 TF	1 108 TF
1 474 tf	1 176 m	
1 619 TF	1 199 af	1 207
	1 306 af	
	1 347 af	
	1 361 tf	
	1 481 TF	1 467 F
	1 622 TF	1 615 TF

On voit que :

1° *Le Raman reflète, plus difficilement et d'une façon moins complète, le caractère nouveau relativement spécifique du point de vue de l'absorption, acquis par la double liaison dans cet hétérocycle, alors que ce caractère se distingue nettement par l'examen des surfaces d'absorption dans l'infra-rouge.*

2° *L'analyse de la planche P₁₁ montre qu'une double liaison, dans un système dihydro-furannique, présente une absorption limitée vers les basses fréquences (1 585 cm⁻¹-1 620 cm⁻¹) par rapport à l'absorption des simples liaisons éthyléniques.*

3° *Les dihydro-furannes isomères se distingueront par l'examen des surfaces d'absorption. Dans l'isomère α , l'oxygène exerce son influence par une exaltation de l'intensité (90 p. 100); pour l'isomère β cette influence est moindre (40 p. 100).*

D'autre part, on peut observer un caractère commun de l'absorption dans une même zone de fréquence pour des molécules comme le cyclopentène et les dihydro-furannes α et β ; les différences se traduisant par l'examen des surfaces du spectre.

La même absorption légèrement déplacée à 1 580 cm⁻¹ se retrouve pour le furanne, comme le montre la planche P₁₄. L'examen de la planche P₁₁ montre l'évolution de l'absorption pour la liaison nucléaire α -furannique, α -pyrannique et extranucléaire où l'on a un déplacement progressif vers les grandes fréquences dans la mesure où le cycle s'agrandit ⁽¹⁹⁾.

4° *A partir de la planche P_{IV}*, nous voyons le caractère commun de l'absorption entre 1580 cm^{-1} - 1620 cm^{-1} pour les dihydro-furannes, furanne, cyclo-pentène, cyclo-pentadiène et le diméthyl-fulvène.

On voit en même temps le rapprochement qui peut se faire avec le benzène absorbant à 1580 cm^{-1} en considérant qu'à la base de l'absorption propre à ce système, il y a l'existence d'une double liaison nucléaire.

Les doubles liaisons évoluent tout en gardant un caractère commun qui leur est conféré par la densité électronique résultant de la cyclisation.

Le recouplement avec les données spectrales ⁽²¹⁾ des oxydes-vinylques (1615 cm^{-1}) montre comment s'amorce le caractère spécifique résultant de l'influence d'une double liaison conjuguée à un oxygène.

Ainsi ce qui varie dans tous ces composés, c'est le degré de conjugaison des électrons de la double liaison dans les différents systèmes. Et c'est cette variation qui explique le déplacement de l'absorption vers les basses fréquences, en rapport avec le caractère à proprement parler éthylénique des composés.

La conclusion qui se dégage à partir d'ici, c'est que l'absorption de la molécule dans l'infra-rouge reflète bien l'existence de zones d'interaction spécifique des différents mouvements vibratoires au sein de cette molécule ⁽¹⁹⁾.

On voit donc que la notion de groupes unitaires, responsables de l'absorption pour une molécule, permet une investigation solide *dans la mesure où l'on procède par filiation.*

Le tableau suivant :

	Furanne	Dihydro-furanne		Composé (1a)
		α	β	
R.	1 483	1 474	1 481	1 468
I.-R.	1 474	1 481	1 580	1 585
	1 580	1 585		

montre que l'on ne peut attribuer au cycle du furanne la bande à 1580 cm^{-1} , car elle apparaît déjà pour le dihydrofuranne.

Les planches P_I, P_{II}, P_{III}, P_{IV} montrent comment l'on peut suivre la nature de *l'enchaînement du cycle*, par la surface d'absorption entre 1450 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , commune au tétrahydro-furanne et aux dihydro-furannes.

La bande homogène pour le tétrahydro-furanne pointant à 1455 cm^{-1} se scinde en doublet pour les dihydro-furannes :

$$\begin{aligned}\alpha &: 1450\text{ cm}^{-1}\text{-}1474\text{ cm}^{-1}; \\ \beta &: 1455\text{ cm}^{-1}\text{-}1481\text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

⁽²¹⁾ A. KIRRMAN et CHANCEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **M**, 1338.

Les surfaces d'absorption constituées par ces doublets présentent une inversion entre leurs maximum et minima. Ce qui se comprend en considérant l'angle que font entre eux dans l'espace les axes respectifs de la double liaison par rapport à l'oxygène.

Ces résultats se recoupent avec l'attribution faite par Thomson-Temple⁽²²⁾ et confirmée par Peters-Dunlop⁽²³⁾ pour le *cycle* du furanne. Dans la planche (P_{II}), on voit le même phénomène d'apparition du doublet pour le dihydro-pyranne à 1435 cm⁻¹-1460 cm⁻¹ et dans la planche P_{IV}, la surface pointée à 1480 cm⁻¹, ne présentant plus que des points d'inflexion à la place des doublets.

La surface dans son ensemble, entre 1450-1480, reflète bien les différences et les caractères communs des cycles.

Entre 1340-1380 cm⁻¹ (P_I-P_{IV}), on observe une zone commune : tétrahydro-furanne, dihydro-furanne, furanne. Pour le furanne, Thomson et Temple⁽²²⁾ attribuent la bande à 1381 aux vibrations du cycle dans son ensemble. Chez nous le pointage donne 1377, où le groupement isopropyl⁽²³⁾ introduit également un chevauchement.

Etude de la région 650 cm⁻¹-1050 cm⁻¹. — La différenciation relative au caractère et au degré de la non-saturation du noyau hétérocyclique dans le cas des tétrahydro-furanne, dihydrofuranne, furanne, pyranne va apparaître dans cette région par l'examen simultané des planches P_I-P_{II}-P_{IV}.

Nous procéderons ensuite avec la planche P_V à l'analyse des spectres des fulvènes qui ont été préparés par Mlle Thiec dans le cadre d'une étude qu'elle a entreprise.

1° ENTRE 650 cm⁻¹-700 cm⁻¹. — Par rapport au tétrahydro-furanne qui ne présente qu'une absorption à 662 cm⁻¹ de l'ordre de 45 p. 100, nous constatons que l'isomère α présente une bande analogue à 672 cm⁻¹ et en plus une autre à 736 cm⁻¹. L'isomère α une bande autour de 715 cm⁻¹ d'intensité de l'ordre de 90 p. 100, dont la surface intègre celle de deux bandes de l'isomère β .

Dans le cas du dihydro-pyranne, nous constatons l'existence d'un doublet à 735 cm⁻¹-750 cm⁻¹. Ainsi on peut donc, dans cette zone, différencier l'hétérocycle, en liaison avec l'apparition et la position de la double liaison nucléaire, par suite de l'influence s'exerçant sur l'évolution de l'absorption.

2° L'examen de la planche P_I montre :

— que l'influence de la double liaison nucléaire de l' α -dihydro-

(22) THOMPSON et TEMPLE, *Trans. Far. Soc.*, 1945, **41**, 27.

(23) PETERS et DUNLOP, *The Furans*, 1945.

furanne (I_a) se traduit par deux bandes ⁽²⁴⁾ : 825 cm^{-1} - 798 cm^{-1} qui n'existent pas pour le tétrahydro-furanne (II_a);

— que l'enchaînement de l'éther-oxyde cyclique ⁽²⁶⁾ peut être différencié à 900 cm^{-1} et $1\ 050\text{ cm}^{-1}$. Les deux bandes larges ont tendance à se recouvrir, elles présentent essentiellement de grands caractères communs et sont caractéristiques de la fermeture de la chaîne sur l'oxygène.

Pour procéder à la caractérisation des composés dans notre série, nous examinerons donc les surfaces d'absorption du spectre successivement dans les zones suivantes : 1) 650 cm^{-1} - 750 cm^{-1} ; 2) 820 cm^{-1} - 930 cm^{-1} ; 3) $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ - $1\ 080\text{ cm}^{-1}$; 4) $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ - $1\ 620\text{ cm}^{-1}$; 5) $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ - $1\ 480\text{ cm}^{-1}$ et nous rechercherons à mettre en évidence le rapport simultané de l'absorption dans ces différentes zones.

Identification des bandes du composé (I_a). — 1) *La bande caractéristique* de la double liaison nucléaire dihydro-furannique se retrouve pour (I_a) à $1\ 585\text{ cm}^{-1}$. La surface étant modifiée par le champ résultant des groupes méthyl et isopropylidène en α et α' .

2) *Le doublet* à 745 cm^{-1} , 750 cm^{-1} correspond à la superposition dans l'absorption résultant des influences des doubles liaisons nucléaire et latérale gem-diméthylée. L'hydrogénation montre que l'effet des groupes méthyles déplace l'absorption vers les grandes fréquences. Le groupe isopropylidène accentue encore cet effet par rapport au dihydro-furannique de base (715 cm^{-1}).

3) 795 cm^{-1} 805 cm^{-1} , caractéristique de l'influence de la double liaison extra-nucléaire seule qui porte un gem-diméthyl. Le doublet accompagnant généralement des liaisons éthyléniques de ce type ⁽²⁵⁾.

4) 827 cm^{-1} caractéristique de l'influence de la liaison α -dihydro-furannique et légèrement déplacée vers les grandes fréquences par rapport au dihydro-furanne de base par suite de l'effet d'hyperconjugaison du méthyl adjacent.

5) 895 cm^{-1} , caractéristique de l'influence du cycle.

6) 955 - 985 - 1005 cm^{-1} , caractéristique de l'influence du système non saturé en α et en β par rapport à l'oxygène.

7) $1\ 050\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de l'existence de l'éther-oxyde cyclique.

8) $1\ 370\text{ cm}^{-1}$, reflétant la superposition de l'absorption du cycle et du groupe gem-diméthyl.

9) *Entre* $1\ 425\text{ cm}^{-1}$ - $1\ 475\text{ cm}^{-1}$, disparition de la structure en dou-

⁽²⁴⁾ BELLAMY, *Infra Red*, 1954, 44.

⁽²⁵⁾ *Id.*, 102-104.

blet de la surface d'absorption par suite de la superposition de $C-CH_3$ et C $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$.

Spectre Raman du dérivé dihydro-furannique de l'oxyde de mésityle.

591 (m)	1 176 (f)
636 (f)	1 385 (F)
905 (f)	1 435 (F)
960 (f)	1 468 (F)
1 010 (f)	1 685 (T. F.)

Application à la vérification d'une autre structure dihydro-furannique.

— Un composé (T_{26}) préparé et étudié par Taridec ⁽²⁶⁾, dans le cadre d'un travail de thèse sous la direction de M. le Professeur Normant, figure dans la planche P_{III} .

On remarque :

1) Une bande très faible et mal définie vers $1\,620\text{ cm}^{-1}$, en même temps que l'absorption à 665 cm^{-1} correspond au cycle du tétrahydro-furanne. D'autre part l'existence à 745 cm^{-1} d'une raie d'intensité moyenne et de très faible surface caractéristique de la double liaison α dans le noyau.

2) Entre $1\,425\text{ cm}^{-1}$ - $1\,450\text{ cm}^{-1}$, intégré dans la surface du composé dihydro-furannique examiné plus haut, le doublet résultant de l'influence du cycle dihydro-furannique légèrement déplacé par la présence du groupe isopropyl.

3) A $1\,365\text{ cm}^{-1}$ - $1\,375\text{ cm}^{-1}$, le doublet du groupe $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > C$.

4) La large bande vers $1\,050$ déplacée vers $1\,070$ par le groupe isopropyle.

5) La même bande fine à 895 cm^{-1} .

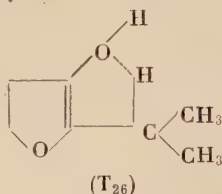
6) Enfin alors que les dihydrofurannes α et β , ainsi que celui dérivé de l'oxyde de mésityle présentent une absorption respectivement à $3\,092\text{ cm}^{-1}$, $3\,061\text{ cm}^{-1}$, $3\,074\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la double liaison nucléaire et de son environnement, le composé (T_{26}) n'en présente plus (fig. 17).

On voit ainsi que nous avons affaire à une molécule qui présente un caractère hybride entre le tétrahydro-furanne et le dihydro-furanne.

(26) Communication personnelle.

Cela se confirme encore par l'existence d'un doublet à $3\,560\text{ cm}^{-1}$ et $3\,491\text{ cm}^{-1}$ dû au groupe OH et résultant d'une liaison hydrogène intramoléculaire⁽²⁷⁾ qui ne peut exister qu'avec l'hydrogène de la chaîne latérale en α par rapport à la double liaison nucléaire.

La liaison intramoléculaire est stabilisée par le double effet de l'oxygène et le gem-diméthyl définissant une nouvelle structure, comme celle qu'a établie Taridec :



Différenciation de l'absorption des composés (II_a) et de leurs produits d'hydrogénation. — Les planches P_I, P_{VIII} et P'_{VIII} dans la région de 650 cm^{-1} - 850 cm^{-1} montrent que la bande à 822 cm^{-1} est caractéristique de l'influence de la liaison α -furannique et qu'elle est légèrement déplacée vers les grandes fréquences par le méthyl adjacent. Elle disparaît dans l' α -hydroxy-tétrahydro-furanne (II_a). La présence de la double liaison exalte le doublet 795 cm^{-1} - 801 cm^{-1} dû au gem-diméthyl dans la chaîne latérale, elle exalte l'absorption du CH₃ qui lui est adjacent dans le cycle : 857 cm^{-1} - 870 cm^{-1} .

Dans l' α -hydroxy-tétrahydro-furanne (II_a) cette dernière absorption est déplacée par OH vers les petites fréquences.

Dans le dihydro-furanne (I_a) la bande à $1\,130\text{ cm}^{-1}$ se retrouve dans le dihydro-furanne de base et résulte de l'existence de la double liaison nucléaire.

Le doublet à 985 cm^{-1} - $1\,005\text{ cm}^{-1}$, dont l'intensité est exaltée avec une inversion des maxima et minima, résulte de l'interférence des mouvements à partir de deux centres d'insaturation (noyau et chaîne latérale) avec ceux des CH₃ et OH respectivement, montrant que les effets de OH et CH₃ sont bien inverses l'un de l'autre.

La comparaison des planches P_{VIII} et P'_{VIII}, où l'on fait passer l'épaisseur de 1/100 à 5/100 montre que l'absorption due à la double liaison nucléaire est à 985 cm^{-1} . En effet la surface correspondant à $1\,005\text{ cm}^{-1}$ tend vers la même limite lorsque l'épaisseur augmente alors que l'écart d'intensité se maintient à 985 cm^{-1} .

De même la comparaison de P_{VIII} et P'_{VIII} fait bien apparaître l'absorption des alcools tertiaires entre $1\,150\text{ cm}^{-1}$ et $1\,140\text{ cm}^{-1}$ ⁽²⁸⁾.

Le doublet à $1\,270\text{ cm}^{-1}$ - $1\,295\text{ cm}^{-1}$ est dû à la superposition de l'absorption de la chaîne latérale du dihydro-furanne I_a ainsi que de la

⁽²⁷⁾ BELLAMY, *Infra Red*, 1954, 89.

⁽²⁸⁾ BELLAMY, *Infra Red*, 1954, 95.

double liaison nucléaire, l'absorption à $1\,270\text{ cm}^{-1}$ se retrouvant dans la planche P₁ pour l' α -dihydro-furanne de base ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$).

Les bandes à $1\,130\text{ cm}^{-1}$ - $1\,165\text{ cm}^{-1}$ marquent l'absorption du squelette isopropyl ⁽²⁹⁾ en même temps que des gem-diméthyls du noyau.

La planche P_{VIII} où figurent les produits hydrogénés du dihydro-furanne (I_a) et de l' α -hydroxy-tétrahydrofuranne (II_a) confirme :

1° que l'hydrogénation a porté sur le noyau, l'intensité de la bande à 735 cm^{-1} étant fortement abaissée, en même temps que disparaît la surface à 745 cm^{-1} - 750 cm^{-1} .

De même l'intensité à 795 cm^{-1} fortement abaissée correspond à l'hydrogénation du noyau.

La différenciation de la surface à $1\,365\text{ cm}^{-1}$ - $1\,375\text{ cm}^{-1}$ et autour de 950 cm^{-1} pourrait permettre de suivre la stéréoisométrie des différents substituants. De même, les déplacements de l'absorption de la liaison éthylénique à $1\,670\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition d'une faible absorption entre 835 cm^{-1} et 875 cm^{-1} sont des indices que l'hydrogénation par le nickel de Raney, de l'alcool (II_a) et du carbure (I_a) conduit à des stéréoisomères différents.

Différenciation de la structure cyclo-penténique (voir les planches). — Notre travail n'étant pas entièrement complété par d'autres études sur des cétones pentacycliques, nous nous limiterons donc à une région restreinte du spectre.

L'examen du produit hydrogéné que nous n'avons pas réalisé permettrait sans doute de localiser l'influence de la double liaison nucléaire entre 635 cm^{-1} - 725 cm^{-1} , où les différences entre les deux β -cétols et la cétone éthylénique sont très nettes. Il est probable que la bande à 725 cm^{-1} est caractéristique de l'existence du groupe $\text{CO}-\text{CH}_3$. On peut mettre en évidence également : à $1\,610\text{ cm}^{-1}$ la bande du noyau cyclopenténique que l'on retrouve dans le cyclopentadiène et le fulvène ; à $1\,645\text{ cm}^{-1}$ - $1\,665\text{ cm}^{-1}$, un doublet dû au carbonyl conjugué sur lequel s'exerce l'hyperconjugaison du CH_3 .

Le même phénomène s'observant dans le diméthylfulvène, il apparaît que l'interaction des mouvements vibratoires respectifs des deux molécules est semblable dans cette région. En effet un type semblable de conjugaison se retrouve, car les surfaces tendent à se superposer à une même épaisseur de cuve (1/100).

Comparaison des spectres du cyclo-pentadiène fulvène, diméthylfulvène. — 1) La double liaison nucléaire en α par rapport au méthylène latéral dans le fulvène est caractérisée par une très forte intensité à 755 cm^{-1} - 765 cm^{-1} , et par l'absorption à $1\,580$ - $1\,585\text{ cm}^{-1}$.

(29) BELLAMY, *Infra Red*, 1954, 24.

2) Les gem-diméthyls à $1\,430\text{ cm}^{-1}$ - $1\,460\text{ cm}^{-1}$ et $1\,360\text{ cm}^{-1}$ - $1\,375\text{ cm}^{-1}$.

3) Le groupe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ à $1\,335\text{ cm}^{-1}$.

4) Le cyclo-pentadiène manifeste une absorption à 672 cm^{-1} , liée à l'existence de ses doubles liaisons dans le cycle.

CONCLUSION

Ainsi pour avoir une différenciation sûre, nous avons englobé, pour l'étude spectrale (voir les planches) de notre série, les composés suivants : furanne, furfurol, alcools furfurylique et tétrahydrofurfurylique, ainsi que les dihydropyranne, cyclopentadiène et fulvène.

CHAPITRE V

Réduction de l'acroléine.

Nous n'aborderons pas la nature et le rendement des produits obtenus sur lesquels nous n'avons pas encore tiré de conclusions.

Cependant l'examen des conditions expérimentales de la réduction de l'acroléine contribue à mettre en évidence le caractère décisif du stade de réaction à la surface du métal pour rendre possible une réduction analogue à celle de l'oxyde de mésityle. Dans la mesure où l'on arrive, expérimentalement, à faire réagir l'acroléine à la surface du métal, dès le premier stade de la réaction on arrive à une transformation complète de l'acroléine sans résinification.

En effet, diluée dans l'éther et en suspension dans l'eau elle conduit toujours à une résinification importante : les molécules tombant alors qu'existe déjà une phase aqueuse fortement basique, subiront cette influence avant d'être réduites à la surface du métal. Le premier stade de la réaction sera toujours une crotonisation pour la plus grande partie du produit mis en œuvre.

Le barbotage de gaz carbonique, pour diminuer la basicité de la phase aqueuse, ne fait qu'augmenter la résinification et l'enrobement du mercure par les résines formées. Sans doute, ce barbotage défavorise l'absorption à la surface du métal.

Des conditions relativement bonnes de réduction correspondent aux indications suivantes :

31 g d'acroléine refroidie à -11° sont mis en solution dans 150 cm^3

d'éther et agités avec 1 000 g de glace. Le mélange versé brutalement sur l'amalgame, donne après extraction prolongée à l'éther et distillation :

17 g de produit ($E_{20} = 90^{\circ}\text{--}150^{\circ}$).

Le reste étant partiellement en solution et partiellement perdu en cours d'élimination de l'éther.

Résumé.

Notre travail a consisté à déterminer le caractère spécifique de la réduction condensatrice par l'amalgame de sodium. Il a mis en évidence l'importance des conditions de milieu pour l'orientation des différents stades de la réaction, de façon à agir sur les rendements des différents produits obtenus.

Par les mesures de constantes diélectriques, des différentes fractions de distillation et de cristallisation, et par la détermination des limites vers lesquelles tendent ces valeurs, nous avons défini une méthode de contrôle de l'orientation de la réaction. Pour la réduction de l'oxyde de mésityle, ce travail a permis de déterminer dans quelles fractions de distillation on pouvait prévoir l'existence du composé α -hydroxy-tétrahydro-furannique encore hypothétique, et de l'isoler. Nous vérifions ainsi l'hypothèse que la formation des dérivés tétrahydro-furanniques est liée au potentiel électro-chimique du métal réducteur ainsi qu'aux phénomènes d'échange à la surface de ce métal.

Par l'emploi de charbons actifs et de sels métalliques, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux stéréoisomères liquides pour le composé de α -hydroxy-tétrahydro-furannique et montrer l'importance de la nature des centres actifs d'adsorption pour l'orientation des groupements déterminant la stéréoisomérisation.

Ce travail montre que la formation du composé dihydro-furannique se produit directement dans la réaction et ne résulte pas seulement d'une déshydratation ultérieure de la forme instable de l'alcool correspondant. Dans ce cadre sont dégagés : le rôle de la concentration de la soude dans la phase aqueuse, celui du milieu acide, pour l'orientation de la réaction, ainsi que le changement qui se fait en fonction du pH. Enfin pour la détermination des structures furanniques, ce travail définit une méthode d'étude dans l'infra-rouge.

Pour l'acroléine, les conditions d'une réduction sans résinification en milieu fortement basique sont définies.

Méthodes de recherche. — A. — *Pour l'étude de l'orientation de la réaction et la connaissance des rendements.*

1° Etude de la variation de la constante diélectrique des différentes fractions de distillation et de cristallisation. 2° Contrôle du débit de distillation et de la température du bain. 3° Variations des conditions : a) De concentration des amalgames. b) Du pH de la solution aqueuse, de la vitesse d'addition de l'émulsion et de la vitesse d'agitation du mélange sur l'amalgame. c) Du volume de la solution aqueuse. d) Par addition d'éther, de charbon actif, de sels métalliques, pour mettre en évidence les phénomènes catalytiques de surface.

B. — *Pour l'étude de la structure des composés obtenus.*

1° Comparaison de la variation et de la superposition de l'absorption infra-rouge en série. 2° Hydrogénation par le nickel de Raney et comparaisons des spectres des produits initiaux et finaux. 3° Comparaison de l'absorption Raman et infra-rouge pour des composés à noyau dihydrofurannique. 4° Analyse élémentaire.

LIVRES NOUVEAUX

Cahiers de Synthèse organique (*Méthodes et tableaux d'application*), par Jean MATHIEU et André ALLAIS, avec la coll. de J. VALLS et P. POIRIER. Ouvrage publié sous la direction de Léon VELLUZ. Préface de Charles DUFRAISSE.

Le but des auteurs a été de mettre au point un instrument de travail d'un type nouveau, destiné aux chimistes de laboratoire ou de bureau d'études aux prises avec les problèmes que pose la synthèse organique.

Les réactions et méthodes de la chimie organique y sont présentées d'une manière originale. La classification retenue groupe, en effet, des ensembles de réactions qui sont habituellement séparées bien qu'identiques dans leur principe, dans leur mécanisme ou dans le résultat qu'elles permettent d'atteindre.

L'ensemble des *Cahiers de Synthèse organique* comporte quatre parties principales : Elaboration des structures. Dégradation des structures. Transposition des structures. Cyclisations.

Chacune de ces parties est divisée en plusieurs chapitres homogènes, précédés d'une vue synoptique des schémas réactionnels, puis d'une introduction dégageant les principes généraux de chaque schéma, donnant un aperçu du mécanisme électronique, des méthodes indirectes et des applications possibles. On trouve ainsi, dans *Elaboration des structures*, les chapitres suivants : Fixation d'un carbone fonctionnel. Alcoylation. Arylation. Alcoylidénation. Hydroxyalcoylation. Acylation.

Au sein de chaque chapitre, les réactions ou méthodes qui en constituent l'objet ont reçu un développement en rapport avec leur importance, sans négliger toutefois les réactions moins connues mais pouvant présenter un intérêt.

Les réactions principales sont accompagnées d'une étude critique rapide des conditions expérimentales, des réactions secondaires, du domaine d'application, de l'influence de la structure et des substitutions. Enfin, à chaque réaction, illustrée dans le texte par quelques cas significatifs, correspond un tableau d'exemples offrant un grand nombre de références. Dans leur ensemble, les références citées proviennent d'une sélection effectuée à partir de plus de 50 000 fiches.

Bien que la première place ait été donnée aux aspects expérimentaux des réactions, l'élément didactique du livre n'a pas été négligé. Le pédagogue et le théoricien y trouveront donc de fructueux enseignements. L'historique, les antériorités, la portée de chaque méthode sont

esquissés à grands traits. Dans chaque cas on examine aussi attentivement l'aspect théorique des réactions en vue de faciliter la tâche du chimiste dans l'appréciation de la sensibilité des molécules, de leurs aptitudes réactionnelles, voire des points d'attaque privilégiés.

Afin de ne pas trop alourdir l'ouvrage, tout un ensemble de données théoriques a fait l'objet d'un volume indépendant de l'édition, mais qui en forme l'avant-texte, les *Principes de Synthèse organique*.

PREMIERS VOLUMES PARUS OU A PARAÎTRE :

VOLUME I. — Élaboration des structures (1-2).

1. Fixation d'un carbone fonctionnel sur une chaîne aliphatique.
2. Fixation d'un carbone fonctionnel sur une chaîne aromatique.

1957. 232 pages, nombreux tableaux ($15,7 \times 22,5$). Broché : 3 800 fr. ; cartonné toile : 4 200 fr.

VOLUME II. — Élaboration des structures (3-4-5).

3. Alcoylation en série aliphatique.
4. Alcoylation en série aromatique.
5. Arylation en série aromatique.

1957. 322 pages, nombreux tableaux ($15,7 \times 22,5$). Broché : 4 000 fr. ; cartonné toile : 4 000 fr.

VOLUME III. — Élaboration des structures (6-7-8).

6. Alcoylidénation.
7. Hydroxylalcoylation et aminoalcoylation en série aliphatique.
8. Hydroxylalcoylation et aminoalcoylation en série aromatique (paraîtra en novembre 1957).

VOLUME IV. — Élaboration des structures (9-10-11).

9. Acylation en série aliphatique.
10. Acylation en série aromatique.
11. Condensations bifonctionnelles (paraîtra début 1958).

La série complète comportera environ dix volumes.

P. I.

Le Gérant : G. MASSON.

SPECTRES INFRA-ROUGES ET STRUCTURE DES DÉSOXYRIBONUCLÉOPROTÉINES ET DE LEURS CONSTITUANTS (*)

Par CHRISTIANE DE LOZÉ

INTRODUCTION

L'importance de la structure en biologie a été pressentie depuis longtemps. Pasteur donna une démonstration indirecte de son rôle, lorsqu'il montra que l'acide tartrique racémique pouvait être dédoublé en ses inverses optiques par une méthode basée sur l'utilisation préférentielle de l'acide dextrogyre par les microorganismes.

Pour beaucoup de substances biologiquement actives, formées de molécules relativement simples, on a pu établir une relation entre activité et structure. Ainsi, l'adrénaline naturelle est lévogyre, elle est quinze fois plus active que le produit dextrogyre.

Pour expliquer l'activité de substances biologiques plus complexes telles que les anticorps, virus, enzymes, etc., il semblerait venir tout naturellement à l'esprit de faire intervenir des données structurales : en effet, la plupart de ces substances sont formées de protéines simples ou conjuguées, et il paraît normal que les propriétés de ces grosses molécules soient en rapport, non seulement avec leur constitution chimique, mais encore avec leur architecture. Or, pendant longtemps, on a étudié l'activité des protéines en relation seulement avec des caractères chimiques (présence de groupements actifs, nature des acides aminés, etc.).

On avait cependant remarqué que, d'une manière générale, leur inactivation par des agents comme la chaleur, les changements de pH , certaines substances (détergents, urée, éthanol, etc...) ne correspon-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et à soutenir en 1958 devant la commission d'examen.

dait pas à des modifications chimiques significatives mais s'accompagnait de modifications physiques (en particulier de la solubilité). On désignait ce phénomène sous le nom de dénaturation sans savoir quelles transformations il recouvrait exactement.

On a montré qu'en fait la dénaturation est essentiellement une altération structurale. C'est de cette manière qu'on a expliqué, par exemple, le comportement de l'insuline, qui peut être inactivée par chauffage en solution acide, et retrouver son activité et ses propriétés physiques quand elle est redissoute en milieu alcalin ^(1 à 4). La réversibilité du phénomène indique qu'il ne s'est pas produit de modification importante dans la composition chimique de la substance. Elliott et Ambrose ^{(5) (6)} ont montré qu'il s'agissait d'une transformation de structure, la protéine active est en forme α , la protéine inactive en forme β .

Il est remarquable qu'une autre sorte de hauts polymères, les acides nucléiques, présente des exigences structurales du même ordre.

Ces acides jouent un rôle primordial en biologie. Non seulement ils forment, en combinaison avec des protéines, les principaux constituants de la cellule, mais encore ils ont un rôle dynamique, puisqu'ils sont impliqués dans tous les processus de division et de croissance. Les recherches modernes ont mis en évidence l'importance particulière de l'acide désoxyribonucléique (DNA), qui semble pouvoir être identifié avec le matériel génétique de la cellule ^(7 à 10). La dépolymérisation du DNA, les effets de la chaleur et les modifications de pH, qui altèrent sa structure, se traduisent par des changements de l'activité ^{(11) (12)}.

Le rôle des protéines associées au DNA est encore mal connu. Les chromosomes semblent indubitablement formés d'une combinaison de

⁽¹⁾ T. D. GERLOCH et R. W. BATES, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 1932, **45**, 19.

⁽²⁾ V. DU VIGNEAUD, E. M. K. GEILING et C. A. EDDY, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 1928, **33**, 497.

⁽³⁾ D. F. WAUGH, *Am. J. Physiol.*, 1941, **133**, 484.

⁽⁴⁾ D. F. WAUGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 247.

⁽⁵⁾ A. ELLIOTT, E. J. AMBROSE et C. ROBINSON, *Nature*, 1950, **166**, 194.

⁽⁶⁾ E. J. AMBROSE et A. ELLIOTT, *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, A **208**, 75.

⁽⁷⁾ J. SCHULTZ et T. CASPERSSON, *Arch. Exptl. Zellforsch. Gewebesucht*, 1939, **22**, 650.

⁽⁸⁾ T. CASPERSSON, *Chromosoma*, 1940, **1**, 562.

⁽⁹⁾ O. T. AVERY, C. M. MAC LEOD et M. MAC CARTHY, *J. Exptl. Med.*, 1944, **79**, 137.

⁽¹⁰⁾ B. EPHRUSSI et H. TAYLOR, *Exptl. Cell Research*, 1951, **2**, 589.

⁽¹¹⁾ M. MAC CARTY et O. T. AVERY, *J. Exptl. Med.*, 1946, **83**, 89.

⁽¹²⁾ S. ZAMENHOF, *Phosphorus metabolism* (McElroy et Glass), 1952, vol. **2**, p. 301, John Hopkins Press (Baltimore).

ces deux constituants ⁽¹³⁾, mais au cours de la division cellulaire, le cycle des modifications n'est pas le même pour les protéines et pour l'acide nucléique ⁽⁸⁾. Par ailleurs, les protéines ne semblent jouer aucun rôle dans les transformations génétiques produites par le DNA chez les bactéries ⁽¹²⁾.

Si l'acide désoxyribonucléique a un rôle génétique manifeste, son rôle dans la synthèse protéique est plus difficile à mettre en évidence. Des expériences récentes ⁽¹⁴⁾ ont cependant indiqué que le DNA participe probablement à la synthèse des protéines du noyau, de la même manière que RNA semble lié à la synthèse des protéines cytoplasmiques ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾.

Il semble que la spécificité d'une molécule d'acide nucléique entraîne d'une certaine manière la spécificité de la protéine, si bien qu'à un arrangement déterminé des composants du DNA correspond un seul arrangement possible des aminoacides dans la chaîne polypeptidique. Gamow ⁽¹⁸⁾ a récemment exprimé ces relations sous la forme d'un transfert d'information du DNA aux protéines.

D'une manière générale, les problèmes de structure des hauts polymères n'ont été abordés qu'assez récemment et les résultats obtenus sont encore très incomplets. Les plus nombreux et les plus précis ont été apportés grâce aux rayons X. Quelques études ont également été faites à l'aide de la spectrographie infra-rouge.

C'est dans ce domaine que nous nous proposons de situer notre étude. Le principal avantage de la technique infra-rouge est qu'elle permet d'étudier les substances dans des conditions qui se rapprochent le plus possible des conditions naturelles, c'est-à-dire en solution. Par contre, les résultats obtenus sont parfois moins précis et moins directement conditionnés par la structure que ceux obtenus à l'aide des rayons X. C'est en confrontant les données fournies par ces deux techniques qu'on obtient les résultats les plus valables sur les structures étudiées.

Nous diviserons notre étude en quatre parties : dans la première, nous indiquerons les techniques utilisées ; nous consacrerons les deux suivantes à des résultats concernant les principaux constituants des nucléoprotéines, acides nucléiques (II^e partie), histone et protamine (III^e partie) ; nous aborderons dans la IV^e partie l'étude de la nucléohistone et de la nucléoprotamine.

⁽¹³⁾ J. P. GREENSTEIN, *Adv. in Prot. Chem.*, 1944, **1**, 209.

⁽¹⁴⁾ V. G. ALLFREY, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1954, **40**, 881.

⁽¹⁵⁾ P. C. CALDWELL et C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3156.

⁽¹⁶⁾ F. HAUROWITZ, *Chemistry and Biology of Proteins*, 1950, Academic Press, New York.

⁽¹⁷⁾ A. L. DOUNCE, *Enzymologia*, 1952, **15**, 251.

⁽¹⁸⁾ G. GAMOW, A. RICH et M. YCAS, *Advances in Biological and Medical Physics*, 1956, vol. **3**, 23, Acad. Press Enc. Publishers, N. Y.

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES

CHAPITRE PREMIER

Matériel.

Le matériel utilisé a été en majeure partie préparé par nous selon les techniques que nous exposons ci-dessous. Dans quelques cas, où certaines substances provenaient de l'extérieur, nous en indiquons l'origine.

Quel que soit le matériel qu'on désire obtenir, les opérations se succèdent toujours dans le même ordre : il faut tout d'abord isoler les noyaux ou les spermatozoïdes ; ensuite on peut extraire les désoxyribonucléoprotéines à partir de ces noyaux ou spermatozoïdes ; enfin, à partir de ces désoxyribonucléoprotéines, il est possible de séparer les constituants : acide nucléique et fraction protéique. Pour éviter des répétitions, nous exposerons dans cet ordre les différents procédés d'isolement ou d'extraction, bien que par la suite un ordre inverse soit adopté pour l'étude de ces substances.

§ I. — **Désoxyribonucléoprotéines (DNP).** — Deux méthodes principales, déjà esquissées dans l'œuvre de Miescher ⁽¹⁹⁾, ont été utilisées par de nombreux auteurs pour préparer les DNP. Dans l'une, le milieu d'extraction est constitué par des solutions salines concentrées ^(19 à 26), dans l'autre par des solutions de faible force ionique ^(27 à 35).

⁽¹⁹⁾ F. MIESCHER, *Die histochemischen und physiologischen Arbeiten von Friedrich Miescher gesammelt und herausgegeben von seinen Freunden*, 1897, Leipzig, F. C. W. Vogel.

⁽²⁰⁾ A. E. MIRSKY et A. W. POLLISTER, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1942, **28**, 344.

⁽²¹⁾ A. W. POLLISTER et A. E. MIRSKY, *J. Gen. Physiol.*, 1946, **30**, 101.

⁽²²⁾ H. EULER et L. HAHN, *Arkiv Kemi Mineral Geol.*, 1946, **22 A**, n° 17 et **23 A**, n° 5.

⁽²³⁾ M. L. PETERMAN et C. M. LAMB, *J. Biol. Chem.*, 1948, **76**, 685.

⁽²⁴⁾ G. FRICK, *Biochim. et Biophys. Acta*, 1949, **3**, 103.

⁽²⁵⁾ E. J. AMBROSE et J. A. V. BUTLER, *Disc. Far. Soc.*, 1953, n° 13, 261.

⁽²⁶⁾ M. FLEMING et D. O. JORDAN, *Disc. Far. Soc.*, 1953, n° 13, 217.

⁽²⁷⁾ L. LILJENFELD, *Z. Physiol. Chem.*, 1894, **18**, 473.

⁽²⁸⁾ W. HUISKAMP, *Z. Physiol. Chem.*, 1901, **32**, 145.

⁽²⁹⁾ E. HAMMARSTEN, *Biochem. J.*, 1924, **144**, 383.

⁽³⁰⁾ K. G. STERN, G. GOLDSTEIN, J. WAGMAN et J. SHRYVER, *Feder. Proc.*, 1947, **6**, 296.

⁽³¹⁾ K. G. STERN, G. GOLDSTEIN et H. G. ALBAUM, *J. Biol. Chem.*, 1951, **188**, 273.

⁽³²⁾ D. C. GAJDUSEK, *Biochim. Biophys. Acta*, 1950, **5**, 397.

⁽³³⁾ M. H. BERNSTEIN et D. MAZIA, *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **10**, 600.

⁽³⁴⁾ J. A. V. BUTLER, P. F. DAVIDSON, D. N. F. JAMES et K. V. SHOOTER, *Biochim. Biophys. Acta*, 1954, **13**, 224.

⁽³⁵⁾ C. F. CRAMPTON, R. LIPSHITZ et E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem.*, 1954, **206**, 499.

Nous avons préparé la nucléohistone à partir des noyaux de thymus de veau en employant les deux sortes de techniques et la nucléoprotamine à partir des spermatozoïdes de poisson en employant les solutions salines concentrées (comme nous le verrons plus loin, les solutions de faible force ionique, constituant le milieu naturel des spermatozoïdes, ne peuvent servir de liquide d'extraction).

Dans tous les cas, toutes les opérations ont été conduites à une température ne dépassant pas 4° C.

A) ISOLEMENT DES NOYAUX ET DES SPERMATOZOÏDES. — 1° *Noyaux*. — Les noyaux ont été isolés, à partir du thymus de veau, par les procédés classiques de centrifugation différentielle. Le milieu utilisé pour homogénéiser les tissus est un mélange de NaCl 0,1 M et de citrate de sodium 0,05 M (*).

Ce milieu ne conviendrait pas s'il s'agissait d'étudier les noyaux eux-mêmes, car il ne leur conserve pas leur intégrité morphologique. L'examen au microscope montre en effet des noyaux plus ou moins détruits ayant laissé échapper leur contenu sous forme de filaments. Il est plus exact de parler alors de « matériel nucléaire » que de noyaux. Cette altération morphologique ne présente pas d'inconvénients pour l'extraction. L'essentiel est de séparer le plus tôt possible le matériel nucléaire des autres éléments cellulaires, qui se composent essentiellement de ribonucléoprotéines, et qui contiennent en outre de nombreux enzymes risquant d'altérer les structures.

2° *Spermatozoïdes*. — Les spermatozoïdes sont recueillis dans du sérum physiologique et lavés trois fois par centrifugation. L'examen microscopique montre qu'ils demeurent en bon état morphologique.

B) EXTRACTION DE LA NUCLÉOHISTONE. — 1° *Extraction par les solutions salines concentrées*. — Nous avons utilisé dans ses grandes lignes la méthode de Mirsky et Pollister⁽³⁶⁾ qui consiste en une série de dissolutions dans le NaCl 1,5 M, suivies de précipitations par dilution (la concentration en NaCl étant ramenée à 0,15 M).

Le dernier précipité peut être dissous dans l'eau et utilisé sous cette forme.

Pour examiner le produit en solution dans l'eau lourde, comme nous le faisons le plus souvent, il est préférable de sécher parfaitement la nucléohistone avant de la deutérer. A cet effet, on traite le précipité par l'alcool à 60 p. 100, qui dissout le sel restant, puis par l'alcool absolu, et on sèche sous vide en présence de P₂O₅.

(*) Le citrate de sodium est destiné à supprimer l'action de la désoxyribonucléase.

⁽³⁶⁾ A. E. MIRSKY et A. W. POLLISTER, *J. Gen. Physiol.*, 1946, 30, 101 et 117.

Il est à remarquer que l'extraction par des solutions salines concentrées supprime l'action de la désoxyribonucléase présente dans les tissus, l'enzyme étant inhibé par effet ionique ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾. On évite ainsi tout risque de dépolymérisation de l'acide nucléique au cours de la préparation.

Par contre, les solutions salines concentrées ont pour inconvénient d'opérer une dissociation de la désoxyribonucléoprotéine en ses deux fractions : DNA et histone ⁽²¹⁾ ⁽²⁹⁾ ^(35 à 39). La recombinaison qui a lieu dans la précipitation ne respecte certainement pas le mode d'association original des deux composants et, après une série de dissolutions et de reprécipitations, on obtient probablement une substance assez différente de la nucléohistone naturelle.

2° *Extraction par les solutions de faible force ionique.* — Nous avons utilisé une technique inspirée de celle de Crampton, Lipshitz et Chargaff ⁽³⁵⁾ qui comporte l'extraction de la nucléohistone par l'eau additionnée de citrate de sodium 0,005 M et sa précipitation par le NaCl 0,15 M. Nous y avons apporté quelques modifications (lavage des précipités, mode de clarification des liquides) destinées à éviter le plus possible des agrégations moléculaires susceptibles de modifier la structure de la nucléohistone naturelle ⁽⁴⁰⁾.

Le produit est purifié par plusieurs dissolutions, filtrations et précipitations successives et finalement déshydraté à l'alcool et séché sous vide en présence de P₂O₅ comme dans la technique précédente.

On peut espérer obtenir dans ces conditions une nucléohistone plus voisine de la nucléohistone naturelle que celle extraite par les sels.

Il est certain que, chimiquement parlant, la pureté du produit n'est pas absolue. Mais, dans la ligne de nos études, nous sommes moins préoccupés d'éliminer toute trace d'impureté que de conserver le mieux possible l'intégrité d'une structure moléculaire. Nous avons d'ailleurs observé que la plupart des chercheurs qui s'intéressent aux caractéristiques physiques de la nucléohistone ⁽⁴⁰⁾ travaillent sur ce qu'ils appellent un « matériel brut », c'est-à-dire sur un matériel nucléaire soigneusement isolé et extrait sans purifications ultérieures.

C) *EXTRACTION DE LA NUCLÉOPROTAMINE.* — La nucléoprotamine a été préparée à partir des spermes de saumon et de truite.

Les solutions de faible force ionique ne peuvent servir à l'extraction, puisqu'elles constituent le milieu naturel des spermatozoïdes. Nous avons donc repris la méthode de Mirsky et Pollister ⁽³⁶⁾ en élevant la concentration en NaCl de 1,5 M à 3 M.

⁽³⁷⁾ M. LASKOWSKI, *Arch. Biochem.*, 1946, **11**, 41.

⁽³⁸⁾ M. KUNITZ, *J. Gen. Physiol.*, 1950, **33**, 349 et 363.

⁽³⁹⁾ L. BANG, *Beitr. Chem. Physiol. u. Path.*, **4**, 331 et **5**, 317.

⁽⁴⁰⁾ P. DOTY, M. H. F. WILKINS et collaborateurs, Communication personnelle.

La préparation comporte les mêmes étapes que dans le cas de la nucléohistone.

D) ASPECT DU MATÉRIEL OBTENU. — La nucléohistone et la nucléoprotamine extraites par les sels ont un aspect fibreux et forment avec l'eau des solutions hautement visqueuses.

La nucléohistone extraite par les solutions de faible force ionique est granuleuse, elle forme avec l'eau des solutions peu visqueuses, et ces caractères ne proviennent pas d'une dépolymérisation comme on pourrait le croire. En effet, si l'on dissout la nucléohistone granuleuse dans le NaCl 1.5 M, on retrouve un liquide très visqueux qui précipite en fibres par dilution. Par contre, à partir d'un matériel fibreux dissous dans l'eau, il est impossible d'obtenir un précipité granuleux.

Par conséquent, les caractères fibreux des échantillons secs et visqueux des solutions sont des caractères irréversibles qui trahissent l'action des hautes concentrations salines.

§ II. — *Fraction protéique : salmine, protamine et histone.* — A) SALMINE ET PROTAMINE. — Nous avons utilisé du sulfate de salmine et du sulfate de protamine (de hareng) provenant des laboratoires Hoffman Laroche (Paris).

Nous avons également employé du sulfate de protamine qui sert à la fabrication de l'insuline retard et qui nous a été fourni par les laboratoires Lematte et Boinot.

Dans les deux cas les produits sont extraits, à l'aide d'une méthode classique, par l'acide sulfurique dilué.

B) HISTONE. — Nous avons préparé l'histone, à partir de la nucléohistone, selon plusieurs procédés, dont nous discuterons ultérieurement (III^e partie, chap. II, § I) les avantages et les inconvénients.

1° Le premier de ces procédés ne diffère que par quelques détails de celui décrit par Grégoire et Limozin ⁽⁴¹⁾. Il repose sur la dissociation des nucléoprotéines en solution saline concentrée ⁽²¹⁾ ⁽²⁹⁾ ^(35 à 39). On écarte l'acide nucléique et on obtient une solution d'histone que l'on peut utiliser sous cette forme ou lyophiliser (histone a).

2° Le second procédé est celui de Crampton, Moore et Stein ⁽⁴²⁾. La dissociation est réalisée très rapidement (30 minutes) par l'acétate de baryum 0,6 M (histone b).

3° Nous avons enfin préparé l'histone d'une troisième manière, à partir de la nucléohistone dissoute dans l'eau et par conséquent non dissociée. On ajoute un volume d'acide chorhydrique N/10. L'acide

⁽⁴¹⁾ É.-J. GRÉGOIRE et M. LIMOZIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36**, 15.

⁽⁴²⁾ C. F. CRAMPTON, S. MOORE et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 1955, **215**, 787.

nucléique précipite. On écarte le précipité et on utilise ou on lyophilise la solution qui contient l'histone. Il est possible de purifier l'histone en la précipitant par le sulfate d'ammonium à 1/2 saturation et en la redissolvant dans l'eau (il est nécessaire de dialyser pour éliminer le sulfate d'ammonium) (histone *c*).

Nous avons également étudié une histone préparée au Laboratoire de Biophysique à King's College (London) selon cette dernière méthode (histone *d*).

§ III. — **Acide désoxyribonucléique.** — Nous avons principalement utilisé un thymonucléate de sodium préparé par M. Abatte (Children's Cancer Research Foundation, Boston, Mass.) selon la méthode de Kay, Simmons et Dounce ⁽⁴³⁾ à partir du thymus de veau et contenant moins de 0,1 p. 100 de protéine.

Nous avons également, pour quelques expériences, extrait le DNA à partir du thymus de veau, par le procédé de Simmons, Chavos et Orbach ⁽⁴⁴⁾ assez comparable au précédent. La différence réside dans la nature du détergent employé, qui est le xylène sulfonate de sodium. Il présente l'avantage de précipiter complètement la fraction protéique dans une zone de pH beaucoup moins critique que le dodécyl sulfate préconisé par Kay, Simmons et Dounce.

CHAPITRE II

Méthodes d'études.

Pour étudier la structure des constituants nucléaires, notre méthode de travail a consisté à comparer les spectres d'un produit donné aussi intact que possible, dans différentes conditions, avec ceux d'un même produit altéré. Nous avons employé des méthodes d'altération principalement chimiques, en particulier l'action des détergents qui dénaturent la fraction protéique et celle de la désoxyribonucléase qui dépolymérise l'acide nucléique.

§ I. — **Appareillage.** — A) SPECTROGRAPHES. — Nous nous sommes intéressés essentiellement à la région spectrale, comprise entre 2 000 et 1 300 cm^{-1} , qui concerne les vibrations de valence des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$.

⁽⁴³⁾ E. R. M. KAY, N. S. SIMMONS et A. L. DOUNCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1724.

⁽⁴⁴⁾ N. S. SIMMONS, S. CHAVOS et H. K. ORBACH, *Federation Proc.*, 1952, **11**, 390.

Pour quelques expériences nous avons utilisé un spectrographe à simple faisceau construit au Laboratoire. L'optique de cet appareil est en fluorine.

Mais dans la plupart des cas le spectrographe était un Perkin Elmer à double faisceau, prisme de sel gemme.

L'avantage du double faisceau est triple :

— Il donne une courbe qui est indépendante de la valeur absolue de l'énergie reçue par la pile et qui exprime directement la valeur I/I_0 .

— Le faisceau de référence compense l'absorption de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphériques.

— Dans le cas où l'on examine un échantillon en solution, on place dans le faisceau de référence une cuve du solvant pour compenser l'absorption propre de ce dernier.

Ce troisième avantage est particulièrement intéressant dans les conditions où nous opérons et où le solvant utilisé est soit H_2O , soit D_2O . La figure 1 (*) montre que :

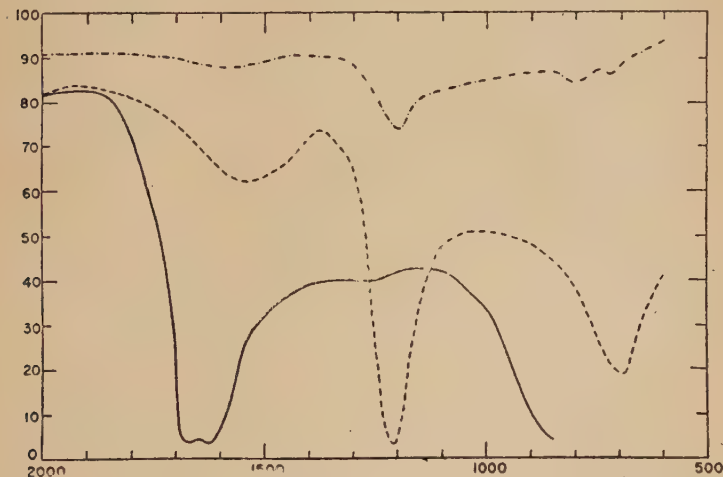


Fig. 1. — Transmission de l'eau ordinaire et de l'eau lourde sous une épaisseur de 0,025 cm.

— H_2O .

— D_2O .

— Compensation obtenue avec un spectrographe à double faisceau en plaçant une cuve de D_2O de 0,025 cm d'épaisseur sur le trajet de chaque faisceau.

(*) Cette figure est extraite d'un article de E. R. BLOUT et H. LENORMANT (*J. of Opt. Soc. of Am.*, 1953, 43, n° 11) et nous a été aimablement communiquée par les auteurs.

a) L'eau lourde, en dehors de sa bande principale, à $1\,200\text{ cm}^{-1}$, a une absorption faible mais irrégulière. Il peut être difficile d'apprécier dans quelle mesure le spectre observé est fonction du solvant ou du matériel dissous.

b) Au-delà de $1\,350\text{ cm}^{-1}$, quel que soit le solvant utilisé, les courbes données par les spectrographes à simple faisceau sont médiocres et peu utilisables, les irrégularités d'absorption du solvant déformant les courbes.

Le double faisceau permet de compenser l'absorption propre de l'eau et de l'eau lourde. Toutefois il faut noter qu'à l'emplacement des bandes fortes vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$ (H_2O) et $1\,200\text{ cm}^{-1}$ (D_2O) la sensibilité devient très mauvaise et aucune bande due à la substance dissoute ne peut être interprétée avec certitude.

§ II. — *Examen à l'état solide. Contrôle de l'hydratation.* — Pour obtenir un film, il suffit d'évaporer sur une lame une solution du produit à examiner.

Il s'est avéré très important d'étudier d'une part les effets du degré de l'hydratation des films, d'autre part ceux de la deutération de la substance à l'état solide.

Pour contrôler l'hydratation du produit, on monte la lame dans une enceinte close où l'hydratation est contrôlée par des solutions saturées de différents sels.

Si l'on désire deutérer le produit, on utilise des solutions dans l'eau lourde. L'expérience a montré que les films sont très suffisamment deutérés par la vapeur.

Pour une atmosphère d'humidité relative donnée, le degré d'hydratation du film peut être calculé au moyen des variations d'absorption dans la région de $3\,300\text{ cm}^{-1}$ (H_2O) ou de $2\,500\text{ cm}^{-1}$ (D_2O).

§ III. — *Examen en solution, gel ou suspension.* — A) CHOIX DU SOLVANT OU DU MILIEU DE SUSPENSION. — L'eau ordinaire présente à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ une absorption intense qui, aux épaisseurs utilisées, est large et masque toute autre bande entre $1\,900$ et $1\,400\text{ cm}^{-1}$.

L'eau lourde a une bonne transparence dans cette région ⁽⁴⁵⁾. Par contre elle donne lieu à une bande forte entre $1\,350$ et $1\,150\text{ cm}^{-1}$ qui a les mêmes inconvénients que la bande de l'eau ordinaire aux fréquences plus élevées.

Les régions d'opacité de chacun des deux solvants se placent précisément là où l'autre est relativement transparent (fig. 1).

Dans nos expériences, qui concernent essentiellement la région

⁽⁴⁵⁾ R. G. GORE, R. B. BARNES et E. M. PETERSEN, *Annal. Chem.*, 1949, **21** 382.

comprise entre 2 000 et 1 300 cm^{-1} , nous avons par conséquent utilisé l'eau lourde.

B) PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les nucléoprotéines, quel que soit leur mode d'extraction, sont examinées en solution concentrée, à raison de 100 mg par centimètre cube. Dans l'eau et l'eau lourde, on obtient des gels fermes et translucides.

Dans le cas de la nucléohistone extraite par l'eau, il est certain que de telles solutions n'échappent pas à la critique que l'on peut faire à propos des solutions concentrées ⁽⁴⁰⁾, qui favorisent l'aggrégation des molécules. Mais du moins cette opération n'intervient-elle qu'au terme ultime et n'a-t-elle pas été répétée au cours de la préparation. Et surtout on a évité le retour en solution, qui dilacère le gel en molécules artificiellement agglutinées, et qui présente encore plus d'inconvénients.

La nucléohistone extraite par les sels a également été dissoute dans le NaCl 5M où elle forme une solution hautement visqueuse.

Les solutions sont examinées sous des épaisseurs allant de 1/100 à 3/100 de millimètre.

§ IV. — *Action des détergents et enzymes.* — A) ACTION DU XYLÈNE SULFONATE DE SODIUM. — Lorsqu'il est nécessaire de dénaturer la fraction protéique des DNP, nous utilisons l'action des détergents découverte par Anson ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ et en particulier du xylène sulfonate de sodium. Ce dernier est fréquemment utilisé pour purifier le DNA de toute trace protéique ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁸⁾. Le détergent, suivant la concentration à laquelle il est employé, dénature la protéine soit en la précipitant, soit en la maintenant en solution ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁹⁾.

Si on ajoute à une solution ou à un gel de nucléoprotéine la quantité nécessaire de xylène sulfonate de sodium pour obtenir une concentration de 7,5 p. 100 les solutions précipitent, les gels deviennent opaques et pâteux. Avec 30 p. 100 de détergent, l'état des préparations n'est pas modifié.

Il a été vérifié que le xylène sulfonate utilisé ne présente pas de bande d'absorption gênante pour l'interprétation des résultats (voir III^e partie, chap. premier, § III-A).

B) ACTION DE LA DÉSOXYRIBONUCLÉASE (DNase). — Pour dépolymériser soit l'acide nucléique, soit la fraction nucléique des DNP, nous avons utilisé de la désoxyribonucléase en poudre provenant de la Worthington Biochemical Corporation (New Jersey U. S. A.).

⁽⁴⁶⁾ M. L. ANSON, *Science*, 1939, **90**, 256.

⁽⁴⁷⁾ M. L. ANSON, *J. Gen. Physiol.*, 1939, **23**, 239.

⁽⁴⁸⁾ N. S. SIMMONS, Communication personnelle.

⁽⁴⁹⁾ P. W. PUTMAN, *Adv. in Prot. Chem.*, 1948, **4**, 79

Le critérium classique de la dépolymérisation du DNA est la diminution de viscosité des solutions ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾. Il suffit d'une trace d'enzyme pour liquéfier une solution même concentrée (10 p. 100) d'acide désoxyribonucléique.

Nous avons également fait agir la désoxyribonucléase sur différents gels de nucléoprotéine (à la concentration de 10 p. 100 de DNP).

DEUXIÈME PARTIE

ACIDE NUCLÉIQUE

Alors que la spectrographie ultra-violette a été appliquée depuis vingt ans à l'étude de l'acide nucléique, les premiers spectres infra-rouges datent de 1948 ⁽⁵³⁾ ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁵⁵⁾. Un article de Fraser ⁽⁵⁶⁾ passe en revue les principales données obtenues par la spectrographie infra-rouge. Les études les plus complètes ont été faites par Blout et Fields, Blout et Lenormant, et par Fraser ^(53 à 61).

Blout et Lenormant ⁽⁵⁷⁾ ⁽⁵⁹⁾ ont signalé que l'acide désoxyribonucléique à l'état de haut polymère présente des différences spectrales selon qu'il est examiné à l'état sec ou en solution, alors que la courbe du bas polymère est identique dans les deux cas, mais sans approfondir cette question. Aussi avons-nous été amenés à préciser quelques résultats concernant l'effet de l'hydratation sur le haut polymère. Nous avons également étudié l'effet de la deutération et du pH sur le DNA altéré ou non.

§ I. — *Effet de l'hydratation* ⁽⁶²⁾. — A) RÉSULTATS. — Les films de haut polymère déshydratés (hydratation inférieure à 10 p. 100) présentent

⁽⁵⁰⁾ P. DE LA BLANCHARDIÈRE, *Z. Physiol. Chem.*, 1913, **87**, 291.

⁽⁵¹⁾ J. P. GREENSTEIN et W. W. JENRETTE, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 1941, **9**, 236.

⁽⁵²⁾ D. MAZIA, *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 1941, **9**, 40.

⁽⁵³⁾ E. R. BLOUT et M. FIELDS, *J. Biol. Chem.*, 1948, **107**, 252.

⁽⁵⁴⁾ E. R. BLOUT et M. FIELDS, *J. Biol. Chem.*, 1949, **178**, 355.

⁽⁵⁵⁾ I. M. KLOTZ, P. GRISWOLD et D. M. GRUEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1615.

⁽⁵⁶⁾ R. D. B. FRASER, *Progr. in Biophys. and Biophys. Chem.*, 1953, **3**, 47.

⁽⁵⁷⁾ E. R. BLOUT et H. LENORMANT, *J. Opt. Soc. Am.*, 1953, **43**, n° 11, 1093.

⁽⁵⁸⁾ E. R. BLOUT et H. LENORMANT, *C. R.*, 1954, **239**, 1281.

⁽⁵⁹⁾ E. R. BLOUT et H. LENORMANT, *Biochim. Biophys. Acta*, 1955, **17**, 303 et 325.

⁽⁶⁰⁾ R. D. B. FRASER et J. CHAYEN, *Exptl. Cell Research*, 1952, **3**, 492.

⁽⁶¹⁾ M. J. FRASER et R. D. B. FRASER, *Nature*, 1951, **167**, 761 ; **170**, 491.

⁽⁶²⁾ H. LENORMANT et C. DE LOZÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1327.

trois bandes à 1609 (moyenne), 1655 (très forte) et 1692 cm^{-1} (forte) (fig. 2, courbe 4).

Lorsque le film est exposé 12 heures à une atmosphère où l'humidité relative est de 95 p. 100, la bande de 1692 cm^{-1} se déplace à 1708 cm^{-1} (fig. 2, courbe 1).

Si on opère avec le bas polymère, on obtient deux courbes superposables.

Les modifications spectrales du haut polymère sont réversibles. Un film hydraté reprend les caractéristiques du film sec si on le laisse séjourner en présence de P_2O_5 . On peut à nouveau l'hydrater et constater les transformations correspondantes.

On peut également réaliser une hydratation progressive et observer le spectre à des stades intermédiaires. Dans la figure 2 la courbe 3 est obtenue après exposition à une atmosphère de 30 p. 100 d'humidité relative, la courbe 2 après exposition à une atmosphère de 50 p. 100 d'humidité relative.

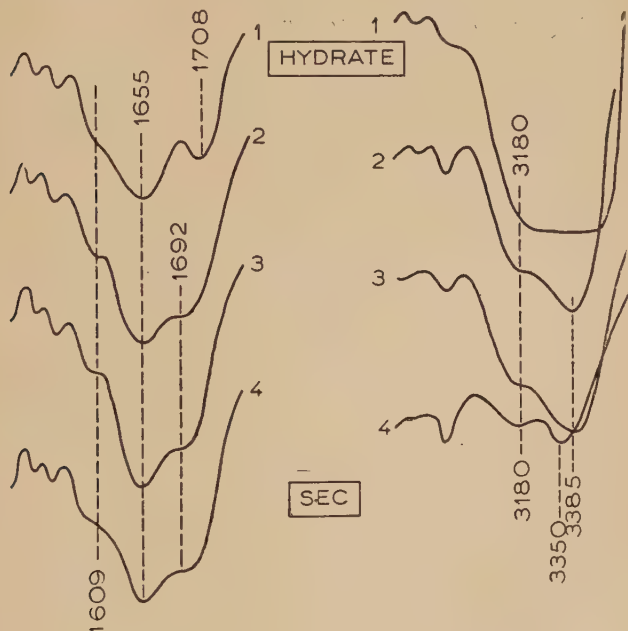


Fig. 2. — Acide désoxyribonucléique, haut polymère.
Dessiccation progressive d'un film.

- 1 : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative.
- 2 : Film 1 exposé à une atmosphère à 50 p. 100 d'humidité relative.
- 3 : Film 2 exposé à une atmosphère à 30 p. 100 d'humidité relative.
- 4 : Film 3 exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.

Si l'on compare les absorptions dans la région de 3300 cm^{-1} (due à H_2O) (*), on constate que le type de spectre correspondant au film hydraté apparaît seulement quand la teneur en eau de ce film est très élevée. Il est possible d'évaluer grossièrement à quel degré d'hydratation se fait la transformation.

On peut observer que la courbe 2 de la figure 2, très voisine de celle obtenue après forte déshydratation, présente déjà une légère augmentation de l'absorption à 1692 cm^{-1} par rapport aux courbes 3 et 4. Il est donc probable que les modifications du spectre commencent à apparaître dans les conditions où se trouve le film 2 et sont complètes dans les conditions du film 1.

D'après l'intensité relative de l'absorption des films 1 et 2 dans la région de 3300 cm^{-1} , on calcule que le film 1 contient une fois et demie plus d'eau que le film 2. Ces données sont en concordance avec les variations pondérales de l'échantillon exposé aux mêmes changements d'humidité relative. Ces différents résultats permettent d'évaluer la quantité d'eau contenue dans le film 2 à 50 p. 100 et dans le film 1 à 150 p. 100 de matériel complètement sec.

La transformation spectrale se produit donc pour une teneur en eau voisine de 50 p. 100.

B) DISCUSSION. — Il est intéressant de discuter ces résultats en fonction des hypothèses de structure élaborées à l'aide des clichés de rayons X. Les plus anciennes (⁶³ à ⁷¹) sont actuellement abandonnées. Mais les théories récentes (⁷² à ⁷⁵), en particulier celles de Franklin et Gosling (⁷³) (^{73 bis}), font état de variations de diffraction des rayons X qui surviennent dans des conditions analogues à celles que nous avons

(*) La plupart des auteurs (⁶⁴) (⁶¹) attribuent l'absorption dans cette région aux groupements NH et OH. En fait, nous avons montré (⁶²) qu'elle semble plutôt due à l'eau contenue dans la préparation. Les échantillons secs ont des bandes très faibles qui peuvent correspondre aussi bien à un reliquat d'eau qu'aux groupements NH et OH.

(⁶³) W. T. ASTBURY, *Symp. Soc. Exptl. Biol.*, 1947, **1**, Nucleic Acid.

(⁶⁴) W. T. ASTBURY et F. O. BELL, *Nature*, 1938, **141**, 747.

(⁶⁵) W. T. ASTBURY et F. O. BELL, *Nature*, 1941, **147**, 696.

(⁶⁶) W. T. ASTBURY et F. O. BELL, *Symp. Soc. Exptl. Biol.*, 1951, **1**, 66.

(⁶⁷) S. FURBERG, *Nature*, 1949, **164**, 22.

(⁶⁸) S. FURBERG, *Acta Crystal.*, 1950, **3** 325.

(⁶⁹) S. FURBERG, *Acta chem. Scand.*, 1952, **6**, 634.

(⁷⁰) L. PAULING et R. B. COREY, *Nature*, 1953, **171**, 346.

(⁷¹) L. PAULING et R. B. COREY, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1953, **39**, 84.

(⁷²) S. D. WATSON et F. H. C. CRICK, *Nature*, 1953, **171**, 737 et 964.

(⁷³) R. E. FRANKLIN et R. G. GOSLING, *Acta Crystal.*, 1953, **6**, 173 et 678.

(^{73 bis}) R. E. FRANKLIN et R. G. GOSLING, *Nature*, 1953, **171**, 740 ; **172**, 156.

(⁷⁴) M. H. F. WILKINS, A. R. STOKES et H. R. WILSON, *Nature*, 1953, **171**, 738.

(⁷⁵) M. H. F. WILKINS, W. E. SEEDS, A. R. STOKES et H. R. WILSON, *Nature*, 1953, **172**, 759.

observées. D'après ces auteurs, le DNA exposé à une atmosphère dont l'humidité relative est de 92 p. 100 est en structure B, il passe en structure A si l'humidité relative passe à 75 p. 100. Le changement est réversible si la déshydratation n'est pas poussée trop loin. La teneur en eau de l'échantillon est évaluée à 50 p. 100 au moment où apparaît la forme A. Elle correspond à celle que nous avons calculée pour la transformation spectrale. Il semble donc normal d'attribuer la bande infra-rouge $1\,692\text{ cm}^{-1}$ à la structure A et la bande $1\,708\text{ cm}^{-1}$ à la structure B.

Toutefois Franklin et Gosling⁽⁷³⁾ ont remarqué que les fibres de DNA ne donnent un diagramme de rayons X caractéristique de la forme A que dans des limites assez critiques d'hydratation. L'optimum correspond à 75 p. 100 d'humidité relative. Pour moins de 60 p. 100 la structure de l'acide nucléique est plus ou moins désorganisée et ne correspond plus finalement ni à la forme A, ni à la forme B.

La bande infra-rouge $1\,692\text{ cm}^{-1}$, que nous attribuons à la structure A, persiste pour une humidité relative très faible. En outre, elle se rencontre dans les spectres du bas polymère et du haut polymère altéré. Dans les expériences effectuées avec le haut polymère intact, nous avons vu que le retour à la forme B restait possible après un séjour de 12 heures en présence de P_2O_5 . Cette réversibilité implique qu'une partie importante du DNA n'est pas dégradée ni dépolymérisée par dessiccation et se trouve donc en structure A. La persistance de cette structure pour une humidité relative inférieure à 10 p. 100 est en discordance avec la limite de 60 p. 100 indiquée par Franklin et Gosling.

Cette discordance tient vraisemblablement à certaines différences entre les techniques employées.

Tout d'abord la forme de l'échantillon influe sur ses capacités d'hydratation. Les fibres utilisées pour la diffraction des rayons X sont de dimensions réduites et se mettent sans doute rapidement en équilibre avec l'atmosphère. Les films destinés à la spectrographie infra-rouge sont relativement épais et probablement capables de retenir une certaine proportion d'eau même en atmosphère sèche : après un séjour de 12 heures en présence de P_2O_5 , le spectre du DNA présente encore une absorption notable dans la région de $3\,300\text{ cm}^{-1}$. Cette petite quantité d'eau peut suffire à maintenir une partie du film en structure A et faciliter son retour en structure B quand on le réhydrate.

En second lieu la qualité d'un diagramme de rayons X dépend non seulement de la structure interne des molécules, mais encore de leur arrangement en cristal. Lorsque le DNA est desséché, il passe plus ou moins à l'état amorphe et ne donne pas de cliché de rayons X lisible. Par contre l'absorption infra-rouge dépend uniquement de la structure interne, elle est semblable pour les portions cristallines et amorphes de l'échantillon et par suite ne se trouve pas notablement modifiée par une désorganisation cristallographique.

Ainsi malgré ces discordances, nous croyons pouvoir maintenir que la bande $1\,708\text{ cm}^{-1}$ caractérise la structure B et que la bande $1\,692\text{ cm}^{-1}$ caractérise une structure hélicoïdale de type A, que cette structure soit présente dans une phase amorphe ou dans une phase cristalline susceptible de donner des diagrammes de rayons X, à condition toutefois que la bande $1\,708\text{ cm}^{-1}$ reparaisse par hydratation.

Il est difficile de préciser l'origine des transformations spectrales observées, en particulier du changement de fréquence $1\,692\text{--}1\,708\text{ cm}^{-1}$.

On ne peut guère admettre qu'elles sont dues à une simple hydratation des bases puriques et pyrimidiques. En effet, le bas polymère s'hydrate sans que sa courbe d'absorption soit modifiée.

Franklin ⁽⁷⁶⁾ avait suggéré qu'à l'état sec (forme A) certains NH_2 se rapprochent suffisamment des phosphates pour qu'une liaison hydrogène s'établisse entre les deux groupements. Cette liaison serait détruite par l'écartement des chaînes lors de l'hydratation. Mais cette explication n'est pas très satisfaisante car le spectre observé à l'état sec est indépendant de la configuration très particulière de la forme A : on le retrouve si le DNA est altéré ou dépolymérisé, ce qui lui donne vraisemblablement une structure différente.

Comme l'avaient fait remarquer Blout et Lenormant ⁽⁵⁹⁾, l'analogie spectrale entre le haut polymère déshydraté et les échantillons dépolymérisés ou altérés suggère que dans tous les cas les bases puriques et pyrimidiques sont associées par les mêmes systèmes de liaisons hydrogènes. Seul le spectre du haut polymère hydraté est particulier. La signification des changements spectraux observés est donc à chercher dans les phénomènes qui accompagnent l'hydratation du produit natif.

On peut penser que la déformation de la structure hélicoïdale par hydratation perturbe les liaisons hydrogènes qui, en unissant les bases puriques et pyrimidiques, assurent la stabilité du système. La variation de fréquence qui accompagne le passage de l'état sec à l'état humide, et qui va dans le sens d'une augmentation de fréquence, suggère un relâchement des liaisons hydrogènes lors de l'hydratation. Ce relâchement implique une augmentation de la distance entre les bases, et peut-être des réarrangements de densité électronique.

§ II. — *Effet de la deutération* ⁽⁶²⁾. — A) RÉSULTATS. — Le film hydraté (humidité 95 p. 100) du haut polymère présente trois bandes à $1\,708\text{ cm}^{-1}$ (forte), $1\,655\text{ cm}^{-1}$ (très forte), $1\,609\text{ cm}^{-1}$ (moyenne) (fig. 2, courbe 1). Si l'hydratation est réalisée avec de l'eau lourde, on obtient une courbe un peu différente, dont les sommets sont à $1\,680\text{ cm}^{-1}$ (intense), $1\,650\text{ cm}^{-1}$ (très intense), $1\,622\text{ cm}^{-1}$ (moyen) et $1\,575\text{ cm}^{-1}$ (moyen) (fig. 3, courbe 1).

⁽⁷⁶⁾ R. E. FRANKLIN, Communication personnelle.

L'effet de la deutération paraît être de déplacer la bande 1708 à 1680 cm^{-1} , la bande 1609 à 1622 cm^{-1} , et de faire apparaître une bande à 1575 cm^{-1} qui semble être due à la guanidine (⁵⁹). La bande 1655 cm^{-1} n'est pas modifiée.

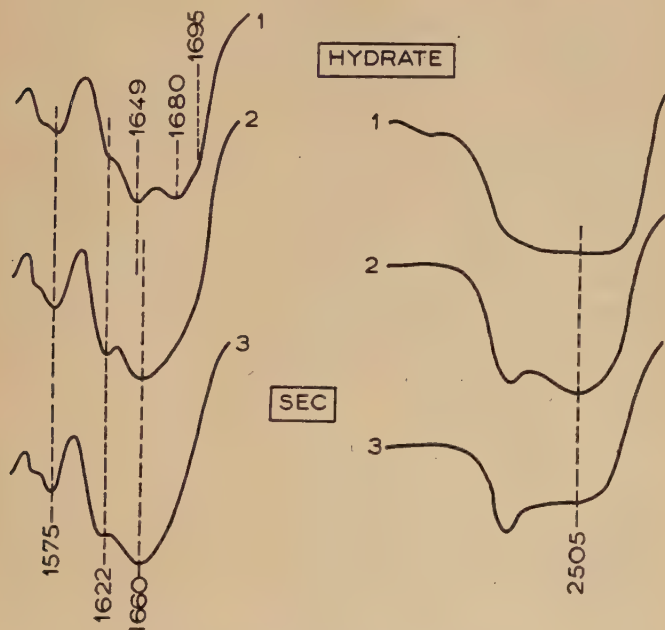


Fig. 3. — Acide désoxyribonucléique, haut polymère deutéré.
Dessiccation progressive d'un film.

- 1 : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative.
2 : Film 1 exposé à une atmosphère à 50 p. 100 d'humidité relative.
3 : Film 2 exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.

On notera qu'à côté du maximum à 1680 cm^{-1} , il existe un épaulement au voisinage de 1695 cm^{-1} , visible seulement si le spectre est enregistré à faible vitesse. À vitesse plus rapide, il peut ne pas apparaître : c'est ainsi qu'il a échappé à l'attention de Blout et Lenormant (⁵⁹). On peut se demander si cet épaulement n'est pas dû à un reste de matériel non deutéré. Il représenterait alors la bande 1708 cm^{-1} en partie masquée par l'absorption voisine. Mais de nombreuses courbes enregistrées dans des conditions où la deutération était complète présentent toujours cette bande. Elle appartient donc bien au spectre du haut polymère deutéré. Nous attirons l'attention sur le fait que la bande décrite habituellement sous le nom de bande 1680 cm^{-1} repré-

sente en réalité une absorption assez large qui s'étend de 1 695 à 1 680 cm^{-1} , nous verrons ultérieurement l'intérêt de cette remarque.

Si on examine les échantillons déshydratés (humidité inférieure à 10 p. 100) on observe, pour le film normal, trois bandes à 1 692 cm^{-1} (forte), 1 655 cm^{-1} (très forte) et 1 609 cm^{-1} (moyenne), et pour le film deutéré trois bandes à 1 660 cm^{-1} (très forte), 1 622 cm^{-1} (forte) et 1 575 cm^{-1} (moyenne) (fig. 2 et 3, courbe 3). On retrouve le déplacement de la bande 1 609 à 1 622 cm^{-1} et l'apparition de la bande 1 575 cm^{-1} (guanidine) signalée ci-dessus. Mais le phénomène le plus apparent semble être la disparition de l'absorption à 1 692 cm^{-1} . En réalité, il ne s'agit pas d'une disparition mais d'un déplacement. En effet, la bande 1 660 cm^{-1} du haut polymère deutéré paraît formée de deux composantes dont l'une se déplace à 1 680 cm^{-1} lors de l'hydratation par la vapeur d'eau lourde et représente la même vibration que la bande 1 692 cm^{-1} du produit non deutéré. Par conséquent la deutération aurait pour effet non pas de faire disparaître la bande 1 692 cm^{-1} mais de la déplacer vers 1 660 cm^{-1} (déplacement de 32 cm^{-1} vers les fréquences plus basses) où elle vient fusionner avec une bande non affectée par la substitution.

B) Discussion. — Les modifications spectrales produites par la deutération sont délicates à interpréter.

Rappelons que les bandes de cette région caractérisent l'absorption de certains groupements des bases puriques et pyrimidiques. La position des sommets permet de penser qu'il s'agirait des vibrations de valence des :



On peut avoir pour ce dernier groupement deux dispositions :



Il paraît évident que les groupements $>\text{C}=\text{O}$ et $>\text{C}=\text{N}$ ne peuvent être perturbés par la deutération puisqu'ils ne comportent pas d'hydrogène échangeable. La modification affecterait donc le groupement $>\text{C}=\text{NH}$.

Pour calculer grossièrement le changement de fréquence introduit dans la vibration de $>\text{C}=\text{NH}$ quand on substitue le deutérium à l'hydrogène, il est nécessaire de faire deux approximations.

La première consiste à admettre qu'une bande infra-rouge représente la vibration d'un groupement isolé, la seconde que l'oscillation de deux atomes autour de leur position d'équilibre, sous l'influence des forces

de valence existant entre les deux atomes, obéit à la loi de Hooker. La fréquence ν de la vibration est alors donnée par la formule :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où :

c représente la vitesse de la lumière,
 k une constante de force entre les deux atomes,
 μ la masse réduite,

$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ si } m_1 \text{ et } m_2 \text{ sont les masses respectives des atomes}\right)$.

On peut utiliser cette formule en appelant :

ν_H la fréquence du groupement >C=NH ,

ν_D la fréquence du groupement >C=ND ,

μ_H, μ_D les masses réduites dans les deux cas.

On établit alors le rapport :

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} \quad \mu_H = 6,66 \quad \mu_D = 6,85$$

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = 1,01.$$

Ce résultat permet alors de calculer le déplacement d'une bande.

Si l'on considère, par exemple, que la bande 1692 cm^{-1} du produit déshydraté représente la vibration de C=NH , on trouve pour la vibration de C=ND la valeur :

$$\nu_D = \frac{\nu_H}{1,01} = \frac{1692}{1,01} = 1665 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur calculée est évidemment assez voisine de la valeur expérimentale 1660 cm^{-1} , aux erreurs d'approximation et d'étalonnage près.

Le même calcul appliqué à la bande 1708 du produit hydraté donne un déplacement à 1690 cm^{-1} (au lieu de 1680 cm^{-1} expérimental).

Il paraît néanmoins très artificiel de vouloir attribuer une bande de cette région à la vibration d'un groupement isolé, et il est probable que la concordance entre le calcul et l'expérience n'est que fortuite.

En effet, les doubles liaisons des noyaux puriques et pyrimidiques vont fortement conjuguées. En outre les bases elles-mêmes sont engagées dans une structure complexe où elles voisinent avec d'autres groupements. Dans ces conditions, des interactions interviennent entre deux vibrations voisines. Si elles ont les mêmes propriétés de symétrie, les fréquences s'écartent. Si les types de symétrie sont différents, on

observe une seule fréquence et on dit que les vibrations subissent une dégénérescence accidentelle. De toute façon, la fréquence de la vibration prend une valeur qui s'écarte probablement de celle observée pour un groupement isolé. Dans ce cas, il devient extrêmement délicat de préciser les perturbations qui surviennent lorsque la masse réduite d'un des atomes est modifiée, et par conséquent de prévoir les effets de la deutération.

A l'appui de ces remarques, nous pouvons signaler le comportement apparemment aberrant de la bande $1\,609\text{ cm}^{-1}$ du produit non deutéré. Après deutération, elle se déplace vers les fréquences plus élevées ($1\,622\text{ cm}^{-1}$), c'est-à-dire en sens inverse du déplacement normalement prévu.

On peut donc penser que les bandes situées entre $1\,600$ et $1\,710\text{ cm}^{-1}$ représentent des vibrations complexes de l'ensemble des noyaux puriques et pyrimidiques. Dans ces conditions les changements spectraux amenés par deutération sont impossibles à interpréter actuellement.

§ III. — *Étude en infra-rouge polarisé.* — Le film hydraté présente un fort dichroïsme perpendiculaire pour toutes les bandes de cette région et particulièrement important pour la bande $1\,708\text{ cm}^{-1}$ (fig. 4 a). Le dichroïsme disparaît lorsqu'on déshydrate le film (fig. 4 b).

Le dichroïsme du film hydraté indique, comme l'avaient montré Fraser et Fraser ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾, que le plan des bases est approximativement perpendiculaire à l'axe de la fibre. Cette disposition correspond à celle imaginée dans le modèle de la structure B qui existe pour une forte humidité.

L'absence de dichroïsme après déshydratation montre que le plan des bases est alors incliné sur l'axe de la fibre. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé pour la structure A.

Par conséquent le dichroïsme dans l'infra-rouge confirme les données des rayons X sur la transformation de structure $B \rightarrow A$ (*).

§ IV. — *Considérations et conclusions relatives à la bande $1\,692\text{ cm}^{-1}$.* — Nous verrons plus loin que, si l'on examine la nucléohistone de thymus, le spectre de l'acide nucléique se trouve en grande partie masqué par des bandes dues à la fraction protéique de la molécule. Cependant, une bande reste en dehors de la région d'absorption de l'histone et permet par conséquent de suivre les modifications éventuelles de la fraction nucléique au cours des expériences : la bande $1\,692\text{ cm}^{-1}$ du haut polymère sec qui passe à $1\,708\text{ cm}^{-1}$ lors de l'hydratation.

(*) Un récent article de SUTHERLAND ⁽⁷⁷⁾ indique des résultats analogues.

(77) G. B. B. M. SUTHERLAND et M. TSUBOI, *Proc. Roy. A. G. B.*, 1957, 239, n° 1219, 446.



Fig. 4. — Acide désoxyribonucléique. Films orientés.

a : Film exposé à une atmosphère à 95 p. 100 d'humidité relative.
b : Film exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
 Courbes en traits pleins : Vecteur parallèle à la direction d'étirement.
 Courbes en pointillé : Vecteur perpendiculaire à la direction d'étirement.

C'est pourquoi il est intéressant, en s'appuyant sur les modifications spectrales produites par la deutération et l'hydratation, de dégager quelques conclusions relatives à cette bande.

Comme nous l'avons vu à propos de la deutération, les bandes de cette région ne représentent pas les vibrations de groupements isolés mais des vibrations complexes de l'ensemble des noyaux puriques et pyrimidiques, où les doubles liaisons sont fortement conjuguées.

On peut observer que la position de la bande pour le film humide ne correspond en aucun cas à une des fréquences observées lors des variations de *pH* ⁽⁷⁸⁾. Par suite il ne semble pas que les effets de l'hydrata-

⁽⁷⁸⁾ H. LENORMANT et C. DE LOZÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1051.

tion relèvent des transpositions tautomériques, telles qu'en entraînent l'acidification et l'alcalinisation du milieu. La bande perturbée semble plutôt appartenir au spectre relatif à la structure en milieu neutre.

Pour expliquer cette perturbation, il paraît plus vraisemblable de faire appel à l'action des liaisons hydrogènes, comme nous l'avons suggéré au § I.

Pratiquement, il reste un fait expérimental bien établi : en milieu non deutéré, la bande 1692 cm^{-1} caractérise soit le bas polymère, soit le haut polymère en forme A ; elle ne présente pas de dichroïsme. La bande 1708 cm^{-1} caractérise le haut polymère en forme B, elle présente un dichroïsme perpendiculaire. En milieu deutéré, la bande $1680\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ est propre au haut polymère en forme B ; le haut polymère en forme A et le bas polymère ne possèdent pas d'absorption entre 1680 et 1710 cm^{-1} mais, comme nous l'avons vu, une bande à 1660 cm^{-1} .

Résumé et conclusion.

La figure 5 représente les principales bandes de l'acide désoxyribonucléique dans toutes les conditions où nous l'avons observé, ainsi que les déplacements relatifs des bandes lorsque ces conditions varient.

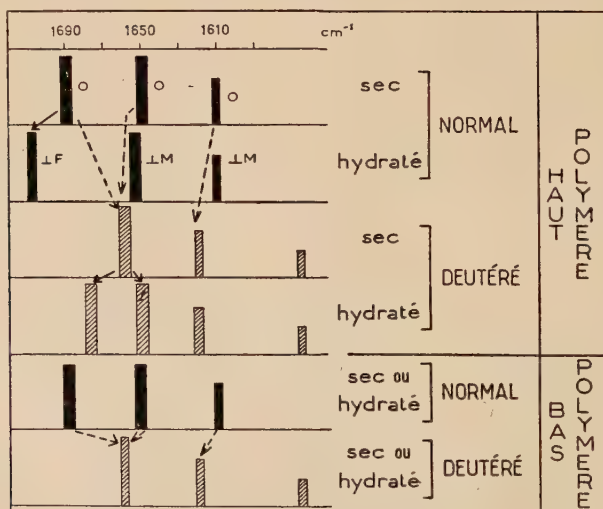


Fig. 5. — Acide désoxyribonucléique. Tableau des principales bandes.

$|M$: Dichroïsme perpendiculaire fort.

$|F$: Dichroïsme perpendiculaire moyen.

\rightarrow : Effet de l'hydratation.

\rightarrow : Effet de la deutération.

Les différences entre le haut et le bas polymère apparaissent lorsque l'échantillon est hydraté. Le spectre du haut polymère comporte deux bandes fortes à 1708 et 1650 cm^{-1} et une bande moyenne à 1609 cm^{-1} . Lorsque le film est orienté, on observe un dichroïsme perpendiculaire fort pour les bandes 1708 et 1650 cm^{-1} , moyen pour la bande 1609 cm^{-1} .

Le spectre du bas polymère comporte deux bandes fortes à 1692 et 1650 cm^{-1} et une bande moyenne à 1609 cm^{-1} . Il n'y a pas de dichroïsme en infra-rouge polarisé.

Après déshydratation des films, l'absorption du bas polymère ne se modifie pas. Dans le spectre du haut polymère, la bande 1708 cm^{-1} passe à 1692 cm^{-1} , et le spectre devient semblable à celui du bas polymère. La dichroïsme en lumière polarisée disparaît.

Sous l'effet de la deutération, les spectres des films hydratés subissent les modifications suivantes : dans le cas du haut polymère, la bande 1708 passe à 1680 cm^{-1} , la bande 1609 à 1622 cm^{-1} , une bande apparaît à 1575 cm^{-1} , l'absorption à 1650 cm^{-1} demeure inchangée. Dans le cas du bas polymère, les déplacements sont analogues, mais pour une bande les fréquences sont différentes : la bande 1692 cm^{-1} vient fusionner avec la bande 1650 cm^{-1} , en donnant un seul sommet à 1660 cm^{-1} .

L'effet de la deutération sur les films secs est identique pour le haut et le bas polymère. On obtient un spectre semblable à celui du bas polymère deutéré hydraté.

TROISIÈME PARTIE

PROTÉINES

La structure des protéines a tout d'abord été étudiée au moyen des clichés de rayons X ^(79 à 84). On sait que la chaîne peptidique peut se présenter sous deux formes, que l'on désigne sous le nom de forme α

⁽⁷⁹⁾ R. O. HERZOG et W. JANCKE, *Naturwissenschaften*, 1921, **1**, 928 et **14**, 1223.

⁽⁸⁰⁾ R. O. HERZOG et W. JANCKE, *Fest Chr. Kaiser Wilhelm Ges.* (Berlin), 1921, 118.

⁽⁸¹⁾ K. H. MEYER et H. MARK, *Ber.*, 1928, **61** B, 1932.

⁽⁸²⁾ R. S. BEAR et H. J. HUGO, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1951, **53**, 627.

⁽⁸³⁾ J. C. KENDREW, *The Proteins* (Neurath et Bayley), 1953, vol. **2** B, Academic Press Inc. Publishers, New York.

⁽⁸⁴⁾ W. T. ASTBURY et A. STREET, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1931, A **230**, 75.

et forme β . De nombreux modèles d'unités cellulaires ont été imaginés. Les plus récents et les plus probables sont, pour la forme β , la « parallel pleated-sheet » et « l'anti-parallel pleated sheet » de Pauling et Corey ⁽⁸⁵⁾, pour la forme α , l'« α -helix » de Pauling et Corey ⁽⁸⁵⁾⁽⁸⁶⁾ et les structures en cycles proposées par plusieurs auteurs ⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾.

La spectrographie infra-rouge a permis de préciser la structure de la liaison peptidique ^(95 à 107). En corrélation avec les données fournies par les clichés de rayons X, on a pu établir que les protéines α et les protéines β possèdent deux types de spectres très différents, qui se distinguent par la position et le dichroïsme des bandes amide I et amide II ^(89 à 94). Cette distinction a permis à Ambrose et Elliott et à Lenormant d'étudier en détail la dénaturation des protéines ⁽⁹⁴⁾⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰⁷⁾. Des résultats récents suggèrent qu'il existe plusieurs types de forme α et de forme β ^(99 à 101)⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾.

⁽⁸⁵⁾ L. PAULING, R. B. COREY et H. R. BRANSON, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1951, **37**, 205, 241, 251, 260, 729.

⁽⁸⁶⁾ B. W. LOW et R. B. BAYBUTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5806.

⁽⁸⁷⁾ S. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, M. TSUBOI, T. SUGITA et E. KATO, *Nature*, 1949, **164**, 918.

⁽⁸⁸⁾ T. SIMANOUTI et S. MIZUSHIMA, *Bull. Chem. Soc. Japdn*, 1948, **51**, 1.

⁽⁸⁹⁾ C. H. BAMFORD, W. E. HANEY et F. HAPPEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **205**, 30 et A **206**, 407.

⁽⁹⁰⁾ E. J. AMBROSE et A. ELLIOTT, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **205**, 47 ; A **206**, 206 ; A **208**, 75.

⁽⁹¹⁾ E. J. AMBROSE, A. ELLIOTT et R. B. TEMPLE, *Nature*, 1949, **163**, 859.

⁽⁹²⁾ E. J. AMBROSE et W. E. HANEY, *Nature*, 1949, **163**, 483.

⁽⁹³⁾ A. ELLIOTT et E. J. AMBROSE, *Nature*, 1950, **165**, 921 ; **166**, 294.

⁽⁹⁴⁾ A. ELLIOTT et E. J. AMBROSE, *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, A **206**, 206 ; A **208**, 75.

⁽⁹⁵⁾ J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 1.

⁽⁹⁶⁾ J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 1936, **5**, 225.

⁽⁹⁷⁾ J. T. EDSALL, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1938, **6**, 40.

⁽⁹⁸⁾ J. T. EDSALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1767.

⁽⁹⁹⁾ H. LENORMANT, *Trans. Far. Soc.*, 1956, **52**, n° 400, part IV, fig. 2.

⁽¹⁰⁰⁾ H. LENORMANT et E. R. BLOUT, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 859.

⁽¹⁰¹⁾ H. LENORMANT et E. R. BLOUT, *Nature*, 1957, **179**, 960.

⁽¹⁰²⁾ H. LENORMANT et J. CHOUTEAU, *J. de Physiol.*, 1950, **42**, 640.

⁽¹⁰³⁾ H. LENORMANT, *C. R.*, 1945, **221**, 58 et 545.

⁽¹⁰⁴⁾ H. LENORMANT, *C. R.*, 1947, **224**, 1219.

⁽¹⁰⁵⁾ H. LENORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, **15**, 33.

⁽¹⁰⁶⁾ H. LENORMANT, *Thèse de Sciences*, 1950, Masson et Cie, éd.

⁽¹⁰⁷⁾ H. LENORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 214.

⁽¹⁰⁸⁾ P. DOTY, A. WADA, JEN TSI YANG et E. R. BLOUT, *J. of Polymer. Sc.*, 1957, **23**, 851.

⁽¹⁰⁹⁾ E. R. BLOUT et H. LENORMANT, *Nature*, 1957, **179**, 960.

CHAPITRE PREMIER

Histone.

§ I. — *Etude des films secs de différents échantillons.* — A) RÉSULTATS.

— Nous avons étudié, sous forme de films secs, plusieurs échantillons d'histone, qui ont été préparés par des procédés différents, et que nous avons appelés histone *a*, histone *b*, histone *c* et histone *d* (Pour les détails de préparation, se reporter à la I^{re} partie, chap. premier, § II-B).

Les courbes comportent (fig. 6) :

— une bande large et forte vers $1\,535\text{ cm}^{-1}$;

— une absorption très forte dans la région de $1\,650\text{ cm}^{-1}$, donnant lieu à une ou plusieurs bandes suivant les échantillons.

L'histone *a* présente une bande forte à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ et une bande presque aussi forte à $1\,630\text{ cm}^{-1}$ (courbe 1).

L'histone *b* possède également deux bandes à $1\,660$ et $1\,630\text{ cm}^{-1}$, mais cette dernière est moins intense que dans le cas de l'histone *a* (courbe 2).

L'histone *c* et l'histone *d* présentent une seule bande à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ (courbe 3).

Nous avons fait agir le xylène sulfonate de sodium sur ces différentes histones.

Dans le cas des histones *c* et *d*, l'action du détergent fait apparaître une forte bande à $1\,625\text{ cm}^{-1}$ (courbe 4'). Dans les autres, elle se traduit par une augmentation notable de la bande $1\,630\text{ cm}^{-1}$ dont le sommet se déplace à $1\,625\text{ cm}^{-1}$ (courbe 1').

Il a été vérifié que le xylène sulfonate de sodium n'a pas d'absorption importante dans cette région (voir IV^e partie, chap. premier, § III-A).

B) DISCUSSION. — Les bandes de cette région sont caractéristiques de l'absorption de la liaison peptidique. On sait que la bande amide I est située vers $1\,650\text{ cm}^{-1}$ ou vers $1\,625\text{ cm}^{-1}$ selon que la protéine est en forme α ou β (^{89 à 94}).

Les histones *c* et *d*, qui présentent une seule bande à $1\,655\text{ cm}^{-1}$, correspondent à une protéine totalement en forme α . La forme β n'apparaît qu'après dénaturation par le xylène sulfonate.

Par contre, dans les histones *a* et *b*, qui présentent deux bandes, on a sans doute affaire à un mélange des deux formes, avec prédominance de la forme α . La proportion de forme β augmente lorsqu'on fait agir le xylène sulfonate.

Il semble donc que, parmi les différents modes de préparation utili-

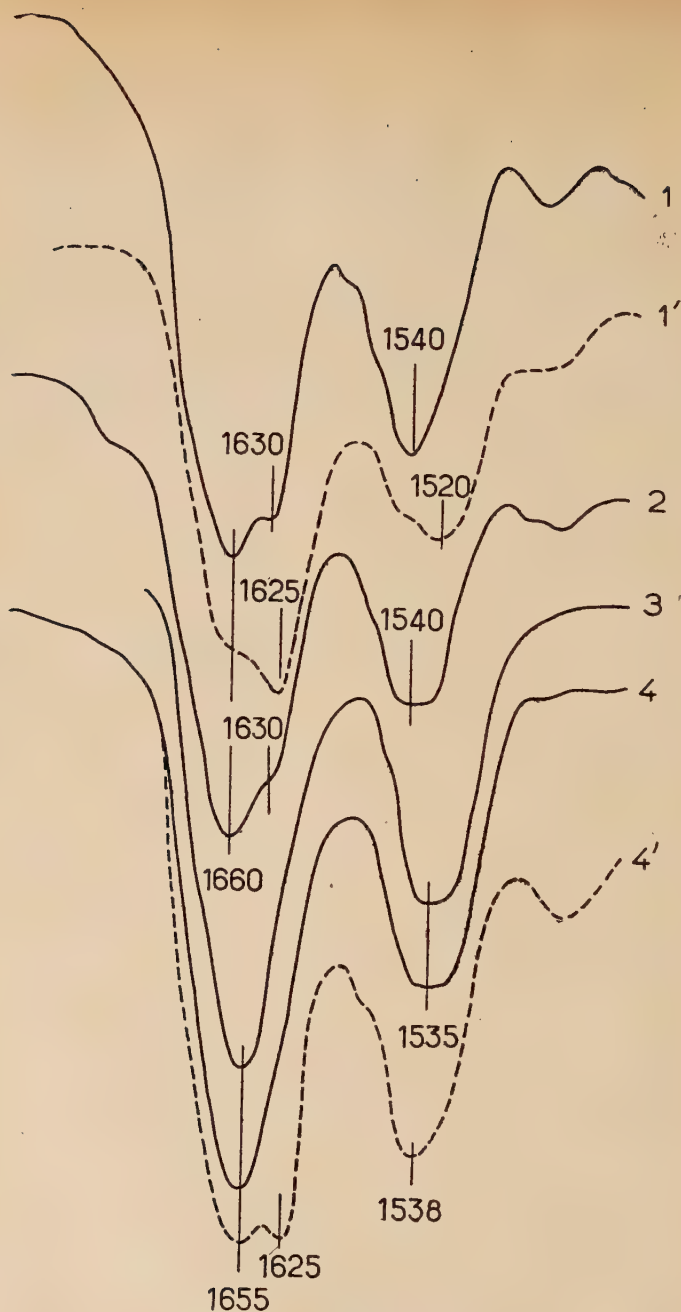


Fig. 6. — Histone. Films.

- 1 : Histone a. 1' : Histone a + xylène sulfonate de sodium 7,5 p. 100.
 2 : Histone b.
 3 : Histone c.
 4 : Histone d. 4' : Histone d + xylène sulfonate de sodium 7,5 p. 100.

sés, le plus favorable soit le troisième procédé décrit, bien qu'il nécessite un important changement de pH .

Dans les autres cas, la protéine subit probablement une altération accidentelle pendant l'extraction.

Une telle altération n'est pas surprenante dans le cas de l'histone α , en raison de la longue durée de l'extraction : en particulier, la dissociation de la nucléohistone nécessite un séjour de 3 semaines dans une solution de $NaCl$ 3 M. D'une manière générale on constate que les protéines se conservent mal en solution et on pourrait s'expliquer qu'une altération survienne lors de la dissociation.

La proportion de forme β paraît effectivement moins grande dans l'histone b , préparée à l'aide d'une dissociation rapide de la nucléohistone par l'acétate de baryum. Cependant cette technique n'est pas non plus satisfaisante, puisque l'absorption à 1630 cm^{-1} subsiste.

Seul le procédé qui consiste à écarter simplement l'acide nucléique en le précipitant par l'acide chlorhydrique dilué permet d'obtenir une histone en forme α .

On pourrait donc penser que l'altération observée dans les autres cas est imputable à l'alcool employé pour précipiter l'acide nucléique, bien que son usage soit très général dans différentes méthodes d'extraction des protéines.

Quoi qu'il en soit, l'histone isolée par une méthode convenable paraît bien être en forme α .

§ II. — Effets de l'hydratation des films. Spectres en solution. —

A) EFFET DE L'HYDRATATION. — L'histone est très hygroscopique. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier son hydratation, afin de voir si elle correspond à un changement de structure.

Par rapport au spectre du film sec (fig. 7, courbe a), le spectre du film exposé à une atmosphère à 92 p. 100 d'humidité relative présente une modification de la bande à 1540 cm^{-1} (bande amide II) qui passe à 1550 cm^{-1} . La bande 1650 cm^{-1} n'est pas modifiée (courbe b).

Il n'est pas possible d'interpréter actuellement le déplacement de la bande amide II de l'histone sous l'action de l'hydratation. Tout au plus indique-t-il vraisemblablement une interréaction eau-liaison peptidique.

B) SPECTRE EN SOLUTION. — L'histone c en solution dans D_2O présente (fig. 7, courbe c) :

- une bande forte à 1650 cm^{-1} ;
- une bande moyenne à 1460 cm^{-1} .

Ce spectre est tout à fait caractéristique des protéines en solution dans l'eau lourde. La situation de la bande amide II à 1460 cm^{-1} est due à la deutération. Cette bande paraît plus intense, par rapport à la bande 1650 cm^{-1} , que dans le film sec. En réalité elle est renforcée

par l'absorption des groupements DHO qui se produit à la même fréquence.



Fig. 7. — Histone c.

- a* : Film exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
b : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative.
c : Solution 10 p. 100 dans D₂O.

CHAPITRE II

Protamine.

Nous avons examiné deux types de protamines, l'une extraite du sperme de hareng, l'autre du sperme de truite (salmine). Dans les deux cas, les résultats sont identiques.

§ I. — **Résultats.** — A) ASPECT GÉNÉRAL DES SPECTRES (fig. 8, courbes *a* et *c*). — 1° *Film normal.* — Le spectre du film déshydraté de protamine (humidité < 10 p. 100) comporte (courbe *a*) : une bande forte et large vers $1\,655\text{ cm}^{-1}$ et une bande faible à $1\,545\text{ cm}^{-1}$ (cette bande a une intensité relative beaucoup plus faible que dans les spectres d'histone).

2° *Film deutéré.* — Le spectre d'un film déshydraté obtenu à partir d'une solution de protamine dans l'eau lourde est très différent. On peut observer deux sortes de transformations par rapport au spectre précédent (courbe *c*) : la disparition de la bande $1\,545\text{ cm}^{-1}$ remplacée par une bande intense à $1\,455\text{ cm}^{-1}$ et la dislocation du massif situé vers $1\,655\text{ cm}^{-1}$.

L'absorption dans cette région s'affaiblit et subsiste sous la forme de deux bandes séparées et peu intenses à $1\,660$ et $1\,645\text{ cm}^{-1}$, tandis qu'apparaissent deux sommets nouveaux à $1\,610$ à $1\,585\text{ cm}^{-1}$.

B) EFFET D'UNE DÉDEUTÉRATION PROGRESSIVE (fig. 9). — Nous avons examiné un film de protamine deutéré et exposé à une atmosphère dont l'humidité relative en H_2O ne dépassait pas 10 p. 100. Dans ces conditions, le film se dédeutère spontanément par échange avec l'atmosphère. Nous avons enregistré plusieurs spectres au cours de la dédeutération, en évaluant les proportions respectives d'hydrogène et de deutérium restant dans le film d'après les intensités relatives des bandes NH_2 et ND_2 dans les régions de $3\,250$ et $2\,500\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes $1\,585$ et $1\,610\text{ cm}^{-1}$ ne s'observent que dans la courbe *a* (H 30 p. 100, D 70 p. 100), elles disparaissent dans la courbe *b* (H 60 p. 100, D 40 p. 100), tandis que l'absorption à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ augmente.

Par contre, la bande $1\,455\text{ cm}^{-1}$ reste intense dans les courbes *a* et *b*, elle s'affaiblit un peu dans la courbe *c* (H 75 p. 100, D 25 p. 100), tandis qu'apparaît une faible absorption dans la région de $1\,555\text{ cm}^{-1}$. La courbe *d* (H 100 p. 100, D 0 o/o) comporte un sommet à $1\,555\text{ cm}^{-1}$ et l'absorption à $1\,455\text{ cm}^{-1}$ a presque totalement disparu.

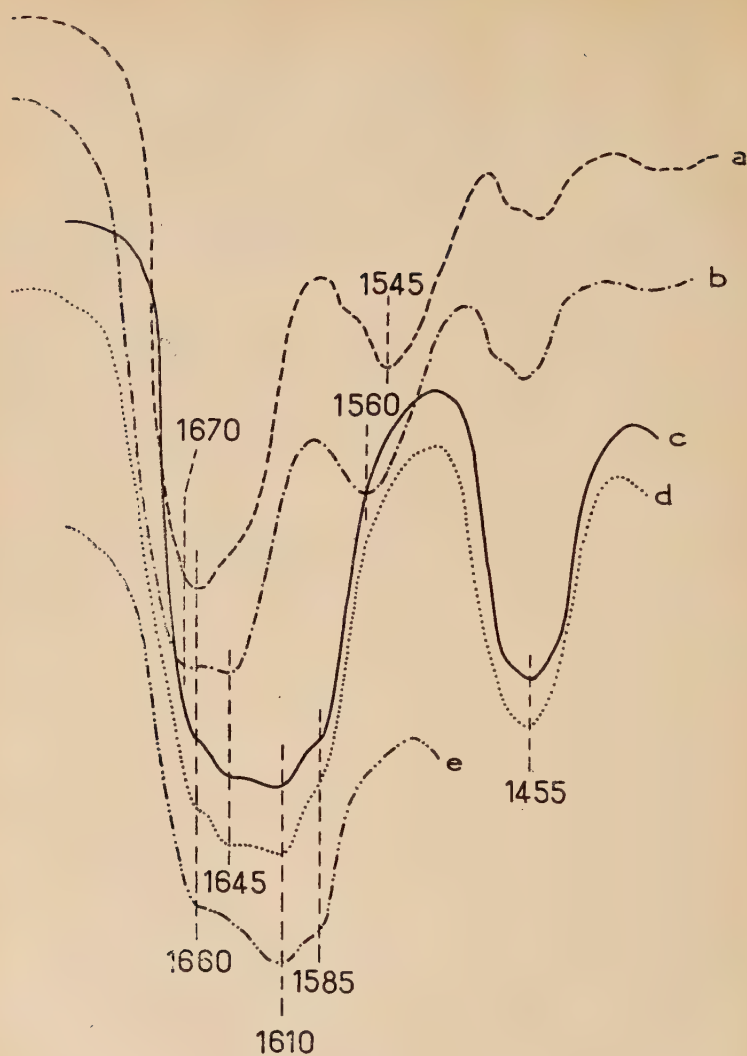


Fig. 8. — Sulfate de protamine.

- a* : Film exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
- b* : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative (vapeur H_2O).
- c* : Film deutéré exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
- d* : Film *c* exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative (vapeur D_2O).
- e* : Solution de sulfate de protamine à 10 p. 100 dans D_2O .

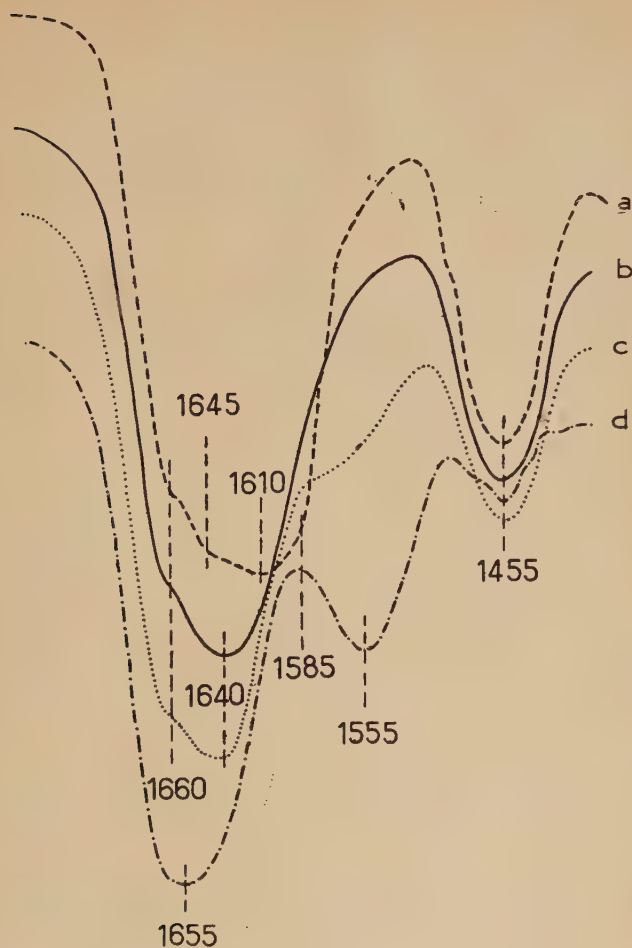


Fig. 9. — Sulfate de protamine. Dé deutération progressive d'un film.

	Deutérium	Hydrogène
	—	—
a	30 p. 100	70 p. 100
b	60 " "	40 " "
c	75 " "	25 " "
d	100 " "	0 " "

C) EFFET DE L'HYDRATATION (fig. 8, courbes *b* et *d*). — Si l'on examine un film non deutéré de protamine après un séjour de 12 heures dans une atmosphère de 100 p. 100 d'humidité relative, on observe

(courbe *b*) le dédoublement de la bande 1660 cm^{-1} en deux sommets à 1670 et 1645 cm^{-1} et le déplacement de la bande 1545 cm^{-1} qui passe à 1560 cm^{-1} .

L'hydratation du film deutéré par la vapeur d'eau lourde permet de noter une meilleure séparation des bandes 1610 et 1585 cm^{-1} . La bande de 1455 cm^{-1} ne varie pas (courbe *d*). Le spectre de la protamine en solution dans l'eau lourde est très semblable à celui du film hydraté (courbe *e*).

§ II. — Discussion. — A) SIGNIFICATION DES BANDES DANS CETTE RÉGION.

— La dislocation, sous l'effet de la deutération, du massif situé vers 1660 cm^{-1} montre que ce massif est en réalité composé de plusieurs bandes confondues : les unes représentent des vibrations non sensibles à la deutération qui subsistent à la même fréquence, les autres représentent des vibrations sensibles à la deutération et se déplacent vers les grandes longueurs d'onde.

On sait que la bande amide I de la liaison peptidique se situe à 1650 cm^{-1} (la bande est parfois dédoublée en deux sommets à 1660 et 1640 cm^{-1} (¹⁰⁰)) et qu'elle n'est pas sensible à la deutération. Il paraît donc raisonnable d'attribuer à la liaison peptidique l'absorption observée à 1655 et 1645 cm^{-1} dans le spectre de la protamine.

Par contre les bandes 1610 et 1585 cm^{-1} des mêmes spectres ne peuvent être dues qu'à des groupements comportant des hydrogènes échangeables. On sait que la protamine est particulièrement riche en

NH₂
|

arginine. Cet acide aminé est caractérisé par un groupement $-\text{C}=\text{NH}$ qui absorbe dans la région de 1650 cm^{-1} . On peut donc attribuer les

ND₂
|

bandes 1610 et 1585 cm^{-1} au groupement $-\text{C}=\text{ND}$. Leur forte intensité par rapport à la bande 1660 cm^{-1} montre que l'absorption due à l'arginine est supérieure à celle de la liaison peptidique.

NH₂
|

Par conséquent l'absorption du groupement $-\text{C}=\text{NH}$ en milieu non deutéré est responsable en majeure partie du massif observé à 1665 cm^{-1} . La liaison peptidique n'y contribue que pour une faible part.

Dans ces conditions, il est impossible de déterminer si la protamine est en structure α ou β .

La bande 1455 cm^{-1} qui passe à 1555 cm^{-1} par deutération est caractéristique de la liaison amide II des protéines, par sa position et son comportement. En milieu non deutéré, elle paraît plus faible, par

rapport à la bande 1660 cm^{-1} , que dans les spectres des autres protéines (et de l'histone en particulier). Mais il faut considérer que l'absorption à 1660 cm^{-1} est due principalement aux fonctions basiques de l'arginine, de telle sorte que la comparaison n'a pas de signification. Après deutération, la bande 1455 cm^{-1} , qui correspond à la bande 1545 cm^{-1} , paraît au contraire intense. Dans ce cas, la comparaison avec la bande située vers 1645 cm^{-1} est valable, puisque l'absorption due à l'arginine est déplacée à $1610\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ par deutération. L'intensité relative de la bande 1545 cm^{-1} se rapproche de celle qu'on observe en général dans les protéines, peut-être elle un peu plus forte. Il est possible que le film, même après un séjour en présence d'anhydride phosphorique, retienne une faible proportion d'humidité, et que l'absorption des groupements DHO renforce la bande considérée.

B) DÉDEUTÉRATION PROGRESSIVE. — Lorsqu'un film deutéré échange progressivement son deutérium contre de l'hydrogène, les bandes 1585
ND₂

et 1610 cm^{-1} des groupements —C=ND disparaissent en premier lieu, dès que la proportion en deutérium est inférieure à 70 p. 100.

Par contre, le déplacement de 1455 cm^{-1} à 1555 cm^{-1} , qui caractérise la dédeutération de la liaison peptidique, est à peine sensible pour une proportion de deutérium de 25 p. 100.

On peut en déduire que les groupements basiques de l'arginine sont nettement plus accessibles aux échanges que la liaison peptidique.

C) EFFET DE L'HYDRATATION. — Le dédoublement par hydratation de la bande 1655 cm^{-1} en deux sommets à 1660 et 1645 cm^{-1} dans le film non deutéré correspond à la séparation des bandes 1585 et 1610 cm^{-1} par exposition du film deutéré à la vapeur d'eau lourde. C'est un phénomène observé d'une manière très générale lorsque deux bandes ont des fréquences très voisines : elles ont tendance à se confondre à l'état sec parce que les sommets sont mal définis. L'hydratation rend les bandes plus étroites et améliore leur séparation. En milieu deutéré le phénomène est tout à fait semblable.

En milieu non deutéré, le déplacement par hydratation de la bande 1545 à 1560 cm^{-1} est semblable à celui observé pour la bande correspondante de l'histone (v. chap. précédent). Ce phénomène n'est pas explicable actuellement.

Résumé et conclusions.

Les données classiques sur l'histone indiquent seulement que c'est une protéine non coagulable par la chaleur, mais sans aucune précision sur sa structure.

Les caractéristiques spectrales, en particulier la fréquence élevée de la bande amide I, montrent que l'histone convenablement extraite n'est pas en forme β , c'est-à-dire n'appartient à aucune des variétés de « pleated sheet » décrites au chapitre premier. Sa grande solubilité confirme ce fait.

Du point de vue de la spectrographie infra-rouge on peut la classer dans le groupe des protéines α . Mais ce groupe comporte plusieurs structures possibles ⁽⁹⁹⁾ ⁽¹⁰⁰⁾ ⁽¹⁰⁸⁾ ⁽¹⁰⁹⁾. Nous ne sommes pas en mesure de déterminer par le dichroïsme de quelle structure il s'agit, car nous n'avons pas pu obtenir de films d'histone orientés.

On peut seulement dire que la fréquence de la bande amide I ne semble pas suffisamment élevée pour caractériser le « random coil » observé par Doty et Blout ⁽¹⁰⁸⁾. En outre, les peptides de ce type s'orientent facilement en passant en forme β lorsqu'on les étire pour préparer des films orientés ⁽¹⁰⁸⁾. Or, lorsque nous avons étiré l'histone dans ce but, nous n'avons observé ni orientation, ni variations de la bande 1 650 cm^{-1} .

La basse viscosité, l'absence de biréfringence d'écoulement et d'orientabilité indiquent que l'histone séparée de l'acide nucléique est de forme générale globulaire.

Le spectre de la protamine est dominé par les bandes dues aux groupements basiques de l'arginine, qui masquent presque totalement l'absorption de la liaison peptidique. Par suite, il est impossible de déterminer la structure de cette protéine.

QUATRIÈME PARTIE

NUCLÉOPROTÉINES

On sait depuis longtemps que les acides nucléiques, en particulier le DNA, existent dans la cellule en combinaison avec des protéines. Suivant la nature de ces protéines on distingue les nucléoprotamines ⁽¹⁹⁾ ⁽¹¹⁰⁾, les nucléohistones ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ ⁽³⁹⁾ ⁽¹¹¹⁾ et des nucléoprotéines plus complexes dont nous ne parlerons pas ici.

Grâce aux clichés de rayons X ⁽¹¹²⁾ ⁽¹¹³⁾, on a récemment suggéré

⁽¹¹⁰⁾ F. MIESCHER, *Med. Chem. Untersuchungen* (Hoppe-Seylers), 1871, **4**, 441.

⁽¹¹¹⁾ A. KOSSEL, *Z. Physiol. Chem.*, 1884, **8**, 511.

⁽¹¹²⁾ D. P. RILEY et U. W. ARNDT, *Nature*, 1953, **172**, 294.

⁽¹¹³⁾ M. H. F. WILKINS et B. BATTAGLIA, *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 412.

deux modèles analogues pour la nucléoprotamine et la nucléohistone. D'après ces modèles, la chaîne polypeptidique étendue s'enroule dans le petit espace compris entre les spires de l'acide nucléique (nucléoprotamine ⁽¹¹⁴⁾ ⁽¹¹⁵⁾), ou à la fois dans le petit et le grand espace qui séparent ces spires (nucléohistone ⁽¹¹⁶⁾).

Il existe très peu de données spectrographiques sur les nucléoprotéines. Les spectres de nucléoprotamine indiquent que la fraction nucléique a la même configuration que dans le DNA isolé ⁽⁶¹⁾. Ambrose et Butler ont cru pouvoir conclure à la forme β de la fraction protéique, suggestion critiquée par Fraser ⁽²⁵⁾ ⁽¹¹⁷⁾.

CHAPITRE PREMIER

Nucléohistone.

Nous avons étudié les spectres de nucléohistone extraite, à partir du thymus de veau, selon les deux méthodes principales indiquées au chapitre premier, § I-B (I^{re} partie). Nous les désignerons comme suit :

— « nucléohistone extraite par les sels », pour celle extraite par la méthode de Mirsky et Pollister ;

— « nucléohistone extraite par l'eau », pour celle extraite par la méthode de Crampton, Lipnitz et Chargaff.

§ I. — *Spectre de la nucléohistone à l'état de films. Effet de l'hydratation.* — A) RÉSULTATS. — La nucléohistone, à l'état de film, a le même spectre, quel que soit le mode d'extraction utilisé. Ce spectre présente un aspect différent selon le degré d'hydratation.

Un film exposé 12 heures à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative comporte (fig. 10, courbe *a*) une bande forte à $1\,650\text{ cm}^{-1}$, un épaulement bien marqué à $1\,708\text{ cm}^{-1}$ et une bande moyenne à $1\,540\text{ cm}^{-1}$.

Si on déshydrate progressivement le film, l'épaulement devient de moins en moins distinct et disparaît complètement si le film est exposé à une humidité relative inférieure à 10 p. 100. En outre, la bande $1\,540\text{ cm}^{-1}$ se déplace à $1\,530\text{ cm}^{-1}$ (fig. 10, courbe *c*).

⁽¹¹⁴⁾ M. FEUGHELMEN, R. LANGRIDGE, W. E. SEEDS, A. R. STOKES, H. R. WILSON, C. W. HOOVER, M. H. F. WILKINS, R. K. BARCLAY et L. O. HAMILTON, *Nature*, 1955, **175**, 834.

⁽¹¹⁵⁾ P. F. DAVIDSON, B. E. CONWAY et J. A. V. BUTLER, *Progr. in Biophys. and Biophys. Chem.*, 1954, **4**, 148 et 170.

⁽¹¹⁶⁾ M. H. F. WILKINS, 1957, *sous presse*.

⁽¹¹⁷⁾ R. D. B. FRASER, *Disc. of the Far. Soc. The Physical Chemistry of Proteins*, 1953, n° 13, 284.

Le phénomène est parfaitement réversible : si, après dessiccation totale on réhydrate le film, on voit réapparaître l'épaulement à

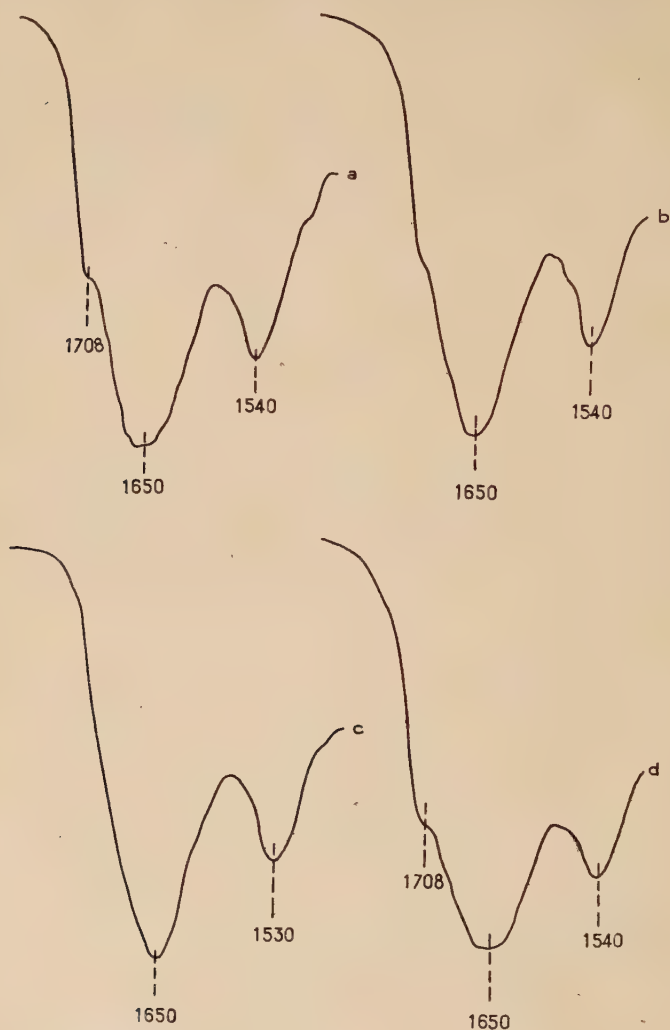


Fig. 10. — Nucléohistone extraite par les solutions de faible force ionique.
Effet de l'hydratation sur les films.

- a* : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative.
- b* : Film *a* exposé à une atmosphère à 60 p. 100 d'humidité relative.
- c* : Film *b* exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
- d* : Film *c* réhydraté dans une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative.

1708 cm^{-1} , et la bande 1530 cm^{-1} reprend sa place à 1540 cm^{-1} (fig. 10, courbe *d*).

B) Discussion. — Les fortes bandes qui dominent le spectre de la nucléohistone à 1650 et 1540 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison peptidique dans les protéines en forme α (⁸⁹ à ⁹⁴). Il semble donc raisonnable de les attribuer à l'histone. La variation de la bande 1540 cm^{-1} avec l'hydratation est tout à fait analogue à celle observée dans le cas de l'histone et confirme cette interprétation (III^e partie, chap. premier, § II-A. Nous avons vu qu'il n'est pas actuellement possible de préciser la signification de cette variation).

Toutefois l'acide nucléique présente également une bande à 1650 cm^{-1} et participe certainement à l'absorption de la nucléohistone. Cependant son coefficient d'absorption étant notablement plus faible que celui des protéines en général, il n'est pas douteux que la bande en question est principalement due à la fraction protéique de la molécule.

L'épaulement situé à 1708 cm^{-1} dans le film exposé à une humidité relative de 100 p. 100 n'a pas été observé dans le spectre des protéines. Il est situé à la même fréquence que la bande de l'acide nucléique caractérisant le haut polymère en forme B (II^e partie, § I). Rappelons que la déshydratation du DNA et son passage en forme A se traduit par le déplacement de cette bande à 1690-1695 cm^{-1} .

On peut également penser qu'il se produit le même phénomène lorsqu'on déshydrate la nucléohistone : lorsque la bande 1708 cm^{-1} se déplace vers les fréquences plus basses, elle est progressivement masquée par la forte absorption à 1650 cm^{-1} due à la protéine. Pour une hydratation moyenne, elle est encore visible sous la forme d'un épaulement vers 1700 cm^{-1} , et elle disparaît totalement à l'état sec.

Par conséquent, dans la nucléohistone, le DNA semble pouvoir passer réversiblement de la forme B à la forme A comme s'il était isolé.

Ces résultats sont en discordance avec ceux obtenus par Wilkins et Seeds (¹¹⁸). Ces auteurs estiment, en effet, que l'acide nucléique a toujours la structure B lorsqu'il est combiné à l'histone.

Il convient, comme nous l'avons fait pour l'acide nucléique (II^e partie, § I-B), de tenir compte des différences qui existent entre les techniques employées en spectrographie I. R. et dans l'examen aux rayons X.

La disparition de la bande d'absorption à 1708 cm^{-1} est obtenue après un plus long séjour sur P_2O_5 , donc pour une déshydratation plus forte que dans le cas du DNA. Il faut souligner que le phénomène reste réversible et que la réhydratation de l'échantillon fait réapparaître la bande.

(¹¹⁸) M. H. F. WILKINS et W. E. SEEDS, Communication personnelle.

Dans le cas de la diffraction aux rayons X, nous avons vu, à propos de l'acide nucléique, que les conditions d'existence de la structure A sont très critiques et qu'une dessiccation un peu forte, unie à l'étirement des fibres, amène rapidement une désorganisation des structures. Par suite, il est probable que, dans les expériences de Wilkins et Seeds, afin de maintenir la préparation dans de bonnes conditions, la nucléohistone n'a pas été suffisamment déshydratée pour que le passage de la forme B à la forme A se produise. Il est d'ailleurs probable que, dans les conditions de travail nécessaires à l'examen aux rayons X, une dessiccation plus poussée amènerait une désorganisation rapide des molécules.

§ II. — *Spectre de la nucléohistone en solution dans D₂O.* — A) RÉSULTATS. — Quel que soit le mode d'extraction, la nucléohistone à l'état de gel dans D₂O présente (fig. 11, courbes *b* et *d*) une bande forte à 1 650 cm⁻¹ parfois dédoublée en deux sommets à 1 660 et 1 640 cm⁻¹, un épaulement analogue à celui observé à l'état sec mais dont on situe cette fois le maximum à 1 695 cm⁻¹ et une double bande assez forte vers 1 460 et 1 445 cm⁻¹.

La nucléohistone extraite par les sels a également été examinée dans des solutions de NaCl 5 M et 1,5 M dans D₂O. Les courbes spectrales sont exactement semblables à celles du gel dans D₂O (fig. 11, courbes *a* et *c*).

B) DISCUSSION. — Le spectre de la nucléohistone en solution est dominé, comme dans le cas des films, par l'absorption due à la fraction protéique.

La bande amide I située à 1 650 cm⁻¹ peut être dédoublée en deux sommets. Ce phénomène a été observé par Lenormant et Blout⁽¹⁰⁰⁾ dans le cas de nombreuses protéines en solution dans D₂O. La signification de ce dédoublement n'a pas encore été précisée. Mais il est certain qu'il n'est pas en rapport avec une dénaturation même partielle.

La situation de la bande amide II vers 1 450 cm⁻¹ est due à la deutération. Comme dans le cas de l'histone, l'absorption des groupements DHO renforce cette bande.

L'épaulement observé à 1 695 cm⁻¹ correspond vraisemblablement à la bande 1 680 cm⁻¹ de l'acide nucléique hydraté deutéré (II^e partie, § II). La discordance de fréquence s'explique de deux manières :

— tout d'abord la bande est masquée par la forte absorption protéique à 1 650 cm⁻¹. Elle n'est visible que sous forme d'un épaulement dont le maximum est difficile à pointer ;

— de plus, nous avons vu que l'acide nucléique deutéré en solution possède en réalité dans cette région une absorption assez large qui comporte deux sommets, l'un à 1 680 cm⁻¹, l'autre vers 1 695 cm⁻¹.

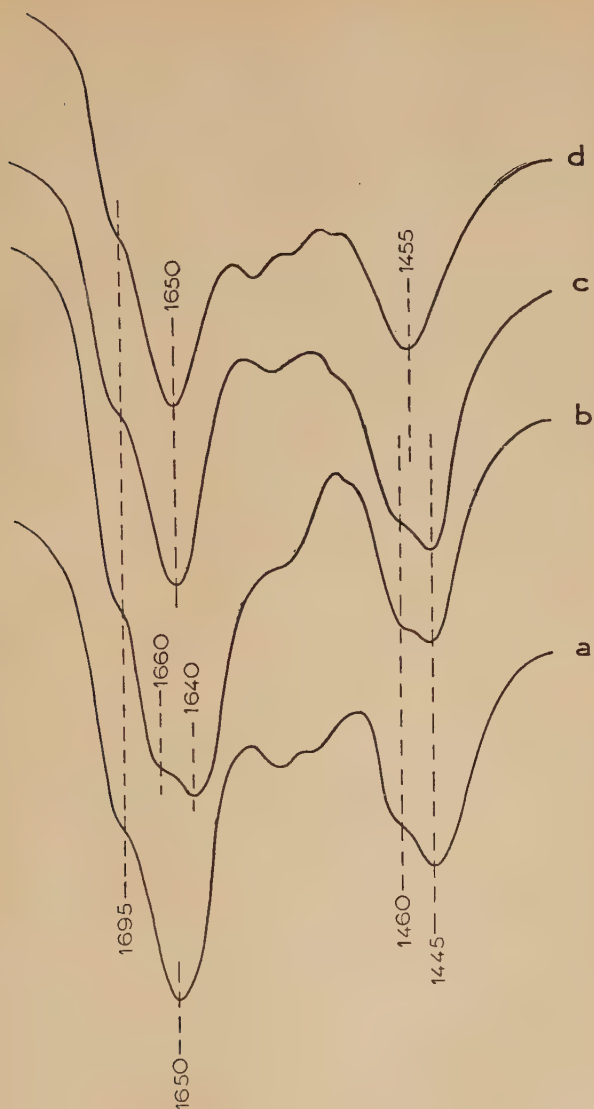


Fig. 11. — Nucléohistone.

- | | |
|---|----------------------------|
| a : 10 p. 100 dans NaCl 0,15 M (dans D ₂ O) .. | } Extraction par les sels. |
| b : 10 p. 100 dans D ₂ O | |
| c : 10 p. 100 dans NaCl 5 M (dans D ₂ O) | |
| d : 10 p. 100 dans D ₂ O ; extraction par les solutions de faible force ionique. | |

L'épaulement observé dans le spectre de la nucléohistone correspond à l'ensemble de cette absorption.

§ III. — *Action du xylène sulfonate de sodium sur la nucléohistone.* —

Cette étude a été faite sur la nucléohistone à l'état de gel, 10 p. 100 dans D_2O , dont le spectre, rappelons-le, comporte une bande forte à 1650 cm^{-1} (ou dédoublée à $1660\text{--}1640$), un épaulement à $1692\text{--}1695\text{ cm}^{-1}$ et une bande assez forte à 1450 cm^{-1} (ou dédoublée $1460\text{--}1440$).

A) RÉSULTATS. — L'action du xylène sulfonate se manifeste de la même manière, quel que soit le mode d'extraction de la nucléohistone.

Le gel présente un nouveau spectre (fig. 12, courbe *b*) dans lequel le phénomène le plus marqué est une diminution de l'absorption relative à 1650 cm^{-1} (le sommet se trouve cette fois à 1645 cm^{-1}) et l'apparition d'une bande nouvelle forte à 1625 cm^{-1} . Dans le spectre modifié l'épaulement précédemment décrit apparaît plus nettement, son maximum est légèrement déplacé à 1680 cm^{-1} .

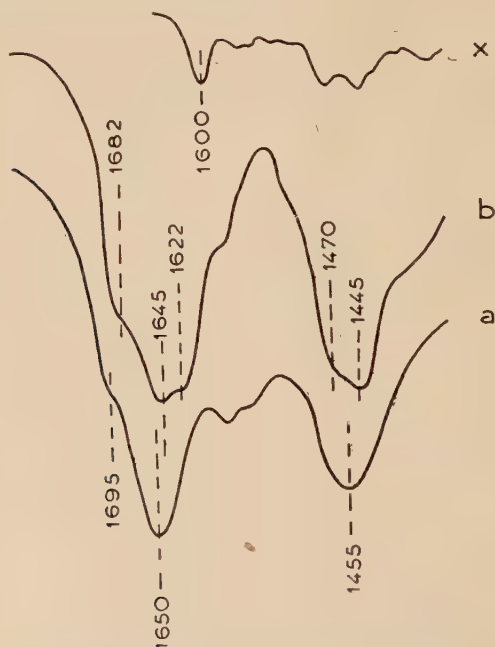


Fig. 12. — Nucléohistone extraite par les solutions de faible force ionique.
Effet du xylène sulfonate de sodium.

x : Xylène sulfonate de sodium 30 p. 100 dans D_2O .

a : Gel de nucléohistone 10 p. 100 dans D_2O .

b : Gel *a* + xylène sulfonate de sodium 7,5 p. 100 ou 30 p. 100.

La courbe α représente le spectre du xylène sulfonate 30 p. 100 dans D_2O , c'est-à-dire à la concentration maximum utilisée dans nos expériences (dans le cas de la nucléohistone, nous avons seulement fait agir une concentration de 7,5 p. 100). On voit que le détergent ne présente pas d'absorption importante dans la région étudiée; il existe seulement une très faible bande à 1600 cm^{-1} . La bande 1625 cm^{-1} qui apparaît dans la courbe b ne peut donc être attribuée à l'absorption du xylène sulfonate. En outre, cette absorption serait compensée par la cuve de référence, qui contient une solution à 7,5 p. 100 de détergent.

B) Discussion. — On sait que l'apparition d'une bande à 1625 cm^{-1} caractérise la dénaturation des protéines et leur passage de la forme α à la forme β ⁽⁹⁴⁾ ⁽¹⁰⁷⁾. Une telle transformation se produit donc dans la nucléohistone sous l'action du xylène sulfonate de sodium, dont nous avons décrit ailleurs les propriétés dénaturantes (V. 1^{re} partie, chap. II, § IV-A).

Cette transformation peut n'être pas totale et il est possible que le sommet qui subsiste à 1645 cm^{-1} soit dû en partie à un reste d'absorption protéique. Mais on peut admettre qu'il s'agit principalement de la bande 1645 cm^{-1} de l'acide nucléique, précédemment masquée par la bande de la protéine.

L'épaulement dû à la bande 1680 cm^{-1} du DNA devient beaucoup mieux visible en raison des différentes modifications spectrales. En outre, et pour la même raison, sa position apparente se rapproche de la position réelle de la bande.

§ IV. — *Action de la désoxyribonucléase sur la nucléohistone à l'état de gel dans D_2O .* — A) RÉSULTATS. — Rappelons que le spectre de la nucléohistone est le même quels que soient le mode d'extraction et le mode d'hydratation (eau lourde, solution NaCl 3 M ou de NaCl 0,15 M dans D_2O). Il comprend une bande très forte à 1650 cm^{-1} (ou 1660 – 1640 cm^{-1}), un épaulement à 1695 cm^{-1} et une bande forte à 1450 cm^{-1} .

Contrairement à celle du xylène sulfonate, l'action de la DNase se manifeste de trois manières différentes. Dans une première série d'expériences ⁽¹¹⁹⁾ ⁽¹²⁰⁾ nous avons pu déterminer les résultats suivants :

1^{er} cas : la nucléohistone est extraite par les sels et dissoute dans l'eau lourde.

Après liquéfaction du gel par la désoxyribonucléase, la nouvelle courbe (fig. 13, courbe b) est caractérisée par un affaiblissement considérable de l'épaulement à 1695 cm^{-1} ou sa disparition dans les cas les plus favorables. Les autres bandes demeurent inchangées.

⁽¹¹⁹⁾ C. DE LOZÉ, *J. de Physiol.*, 1956, **48**, 506.

⁽¹²⁰⁾ C. DE LOZÉ et H. LENORMANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1956, 450.

Après addition de xylène sulfonate de sodium à la préparation, on obtient un spectre (fig. 13, courbe c) dans lequel l'absence de cet épaulement se manifeste plus nettement à cause d'une diminution d'absorption à 1660 cm^{-1} . L'aspect du massif de bandes entre 1660 et 1625 cm^{-1} est d'ailleurs un peu différent de celui observé après action

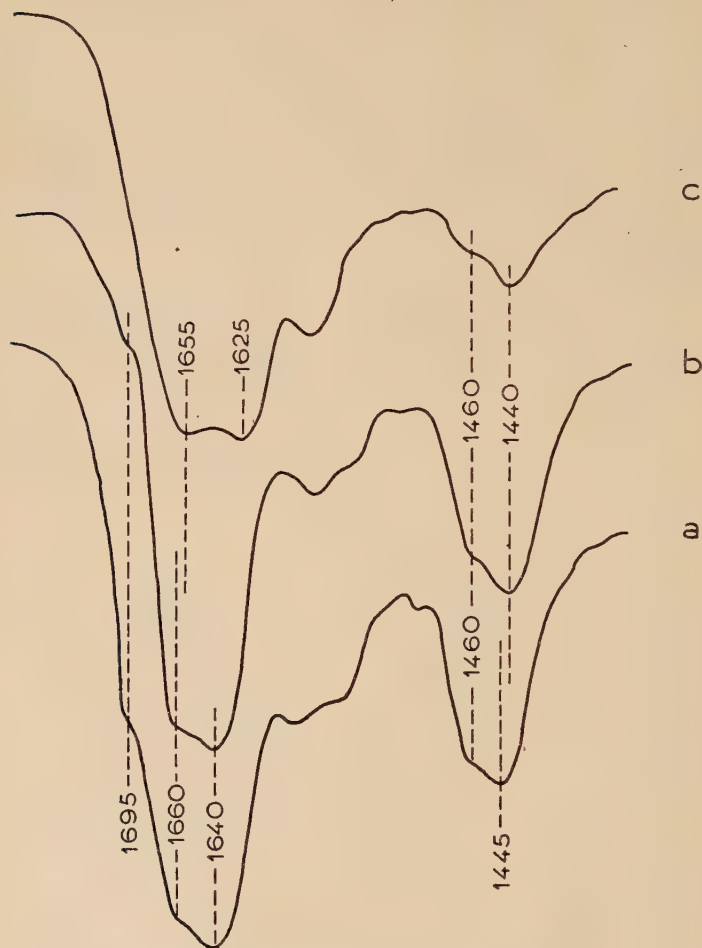


Fig. 13. — Nucléohistone extraite par les sels et dissoute dans D_2O .
Action de la désoxyribonucléase et du xylène sulfonate de sodium.

a : Gel de nucléohistone 10 p. 100 dans D_2O .

b : Préparation a + désoxyribonucléase.

c : Préparation b + xylène sulfonate de sodium 7,5 p. 100.

du xylène sulfonate sur la nucléohistone native : le sommet de fréquence la plus élevée est à 1655 cm^{-1} au lieu de 1645 cm^{-1} , il est en outre plus large et moins distinct (comparer avec fig. 12, courbe *b*).

2^e cas : la nucléohistone est extraite par les sels et dissoute dans une solution de NaCl 5 M dans D_2O .

La désoxyribonucléase ne liquéfie pas la solution visqueuse de nucléohistone et le spectre du produit ne change pas.

Si on fait agir le xylène sulfonate de sodium, on obtient exactement les mêmes bandes qu'en l'absence de désoxyribonucléase.

3^e cas : la nucléohistone est extraite par l'eau et dissoute dans D_2O .

La liquéfaction du gel par la désoxyribonucléase ne correspond le plus souvent qu'à un faible changement spectral : la bande 1695 cm^{-1} est seulement un peu atténuée (fig. 14, courbe *b*).

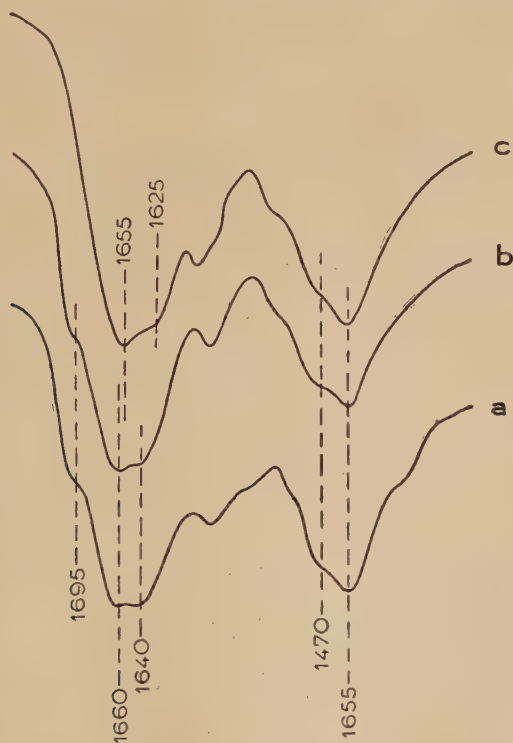


Fig. 14. — Nucléohistone extraite par les solutions de faible force ionique
Effet de la désoxyribonucléase et du xylène sulfonate de sodium.

a : Gel de nucléohistone 10 p. 100 dans D_2O .

b : Préparation *a* + désoxyribonucléase.

c : Préparation *b* + xylène sulfonate de sodium 7,5 p. 100.

On n'observe de modification importante que si on fait agir ultérieurement le xylène sulfonate. Le spectre est alors caractérisé par la disparition de la bande à $1\,695\text{ cm}^{-1}$ et par la présence d'un massif à deux sommets, l'un bien distinct à $1\,622\text{ cm}^{-1}$, l'autre plus large à $1\,655\text{ cm}^{-1}$ (fig. 14, courbe c).

Ce spectre est identique à celui de la nucléohistone extraite par les sels et traitée de la même manière (comparer avec fig. 13, courbe c).

A la suite de ces premiers résultats, des expériences plus nombreuses nous ont amenés à faire les remarques suivantes :

1° En ce qui concerne l'action de la désoxyribonucléase, la différence n'est pas aussi marquée que nous le pensions entre le comportement de la nucléohistone extraite par les sels et celui de la nucléohistone extraite par l'eau (1^{er} cas et 2° cas). En effet, dans le cas de la nucléohistone extraite par les sels, on n'observe que rarement la disparition totale de l'épaulement à $1\,695\text{ cm}^{-1}$. Dans beaucoup de cas il ne fait que s'atténuer et nous avons même observé au cours de deux expériences que son intensité ne se modifiait pas, bien qu'une liquéfaction complète du gel ait eu lieu.

2° En ce qui concerne l'effet du xylène sulfonate après action de la DNase, les résultats, pour la nucléohistone extraite par l'eau, sont constamment conformes à ce que nous avons décrit précédemment.

Mais dans le cas où la nucléohistone est extraite par les sels, lorsque l'épaulement à $1\,695\text{ cm}^{-1}$ subsiste après action de la désoxyribonucléase, son aspect se modifie peu ou demeure inchangé lorsqu'on ajoute du xylène sulfonate.

B) DISCUSSION. — 1° *Action de la DNase.* — Nous avons vu à propos de l'acide nucléique en solution dans D_2O que le haut polymère se distingue nettement du bas polymère par la présence d'une bande à $1\,680\text{ cm}^{-1}$ portant un épaulement à $1\,695\text{ cm}^{-1}$ (II^e partie, § II). Nous avons également vu que cette bande est assez bien visible dans le spectre du gel de nucléohistone sous forme d'un épaulement vers $1\,695$ - $1\,692\text{ cm}^{-1}$. La disparition de ce dernier après l'action de la DNase, lorsqu'elle se produit, peut être attribuée à la dépolymérisation de la fraction nucléique de la molécule. Mais il n'en est pas toujours ainsi.

Tout d'abord, lorsque la DNase agit en présence de $\text{NaCl } 5\text{ M}$, l'absence de modifications spectrales s'explique par l'inhibition de l'enzyme ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾. La préparation se comporte alors comme en l'absence de DNase. Le gel initial ne subit d'ailleurs aucune modification apparente.

Dans les autres cas, il apparaît que les phénomènes sont beaucoup plus complexes. D'après nos premières expériences, nous avons établi une distinction entre la nucléohistone extraite par les sels et la nucléohistone extraite par l'eau. Dans le cas de la première, en effet, l'action enzymatique est obtenue en 1 heure à 11° C et la bande $1\,695\text{ cm}^{-1}$

disparaît. Pour la nucléohistone extraite par l'eau, le gel ne se liquéfie qu'après 24 heures à 11° C (ou 1 heure à 28° C) et la bande subsiste.

Nous avons expliqué ces phénomènes en rappelant que les solutions salines concentrées ont pour effet de dissocier l'acide nucléique de la protéine (V. I^{re} partie, chap. premier, § I-B). La recombinaison qui a lieu dans la suite de la préparation ne respecte probablement pas l'état natif de la nucléohistone, en ce sens que les deux fractions de la molécule ne sont plus appariées comme à l'origine et peut-être moins étroitement unies. L'acide nucléique est donc plus facilement attaqué par l'eau où, la dissociation des deux fractions ne s'étant pas produite, l'architecture générale de la molécule est mieux respectée et où la protéine exerce une sorte d'effet protecteur.

En fait, il semble, d'après ce que nous avons dit plus haut (A), qu'il n'y ait guère de différence entre les deux échantillons. L'effet protecteur de la protéine semble être le même, qu'elle reste dans son arrangement original ou qu'elle ait été dissociée puis recombining. Tout au plus peut-on dire que cet effet est un peu plus marqué dans le cas de la nucléohistone extraite par l'eau.

2° *Action du xylène sulfonate après action de la DNase.* —

a) Selon nos premières expériences, l'action du xylène sulfonate sur la nucléohistone extraite par les sels, après dépolymérisation de la fraction nucléique, affaiblit l'absorption à $1\,650\text{ cm}^{-1}$ due à la protéine et confirme que les bandes relatives à l'acide nucléique ne sont plus celles du haut polymère. En effet, la disparition de l'épaulement à $1\,695\text{ cm}^{-1}$ devient encore plus évidente. La large bande dont le maximum se situe vers $1\,655\text{ cm}^{-1}$ représente vraisemblablement l'absorption à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ du bas polymère, associée à un reste d'absorption à $1\,650\text{ cm}^{-1}$ de la protéine non dénaturée.

En fait, la suite de nos expériences a montré que, dans les cas où l'épaulement à $1\,695\text{ cm}^{-1}$ n'est pas modifié par l'action de la DNase, il subsiste également après dénaturation de la protéine. On peut en conclure que l'acide nucléique n'a pas été attaqué par l'enzyme, sans doute à cause de l'effet protecteur de la protéine.

b) Dans le cas de la nucléohistone extraite par l'eau, nous avons obtenu d'une manière constante les mêmes résultats : la bande $1\,695\text{ cm}^{-1}$, qui subsiste après action de la DNase, disparaît lorsque le xylène sulfonate a dénaturé la fraction protéique. Le spectre présente une forte absorption vers $1\,655\text{ cm}^{-1}$ qui représente sans doute la bande $1\,660\text{ cm}^{-1}$ du bas polymère associée à un reste d'absorption de la protéine non dénaturée. L'acide nucléique a donc dû être dépolymérisé avant l'addition du détergent, qui ne peut avoir aucun effet sur lui. Si l'on admet que l'extraction par l'eau ne perturbe pas l'architecture originale de la molécule, on peut supposer que, malgré la coupure d'un certain nombre de liaisons phosphatées par l'enzyme, les frag-

ments restent maintenus par la protéine intacte dans une configuration analogue à celle du haut polymère. Ainsi s'expliquerait la persistance de la bande 1695 cm^{-1} caractéristique de cette structure. Le xylène sulfonate, en désorganisant la protéine, supprimerait la contrainte qu'elle faisait subir à l'acide nucléique. Celui-ci pourrait alors perdre la structure initiale B et prendre la configuration habituelle du bas polymère.

§ V. — *Action de la désoxyribonucléase sur la nucléohistone à l'état de film.* — A) RÉSULTATS. — Nous avons également étudié l'action de la désoxyribonucléase sur des films de nucléohistone exposés 24 heures à une humidité relative de 90 p. 100.

Nous avons vu que dans ces conditions l'absorption due à l'acide nucléique se traduit par une bande à 1705 cm^{-1} bien distincte de la bande 1650 cm^{-1} relative à la protéine. La bande 1705 cm^{-1} correspond à l'épaulement 1695 cm^{-1} des échantillons hydratés sur lequel portent, comme nous venons de le voir, les modifications spectrales dues à l'action de la DNase. Nous avons pensé que ces modifications seraient encore mieux visibles sur le film, en raison de la position plus favorable de la bande.

Nous avons procédé de deux manières différentes :

1° On prépare deux films, l'un à partir d'un gel de nucléohistone native, l'autre à partir d'un gel liquéfié par des traces d'enzyme en poudre. On compare les deux spectres : on observe dans le second, contrairement à ce qui se passe pour le gel, la disparition de la bande du haut polymère (1708 cm^{-1}).

En raison de cette anomalie, nous avons essayé un deuxième procédé.

2° On prépare un film à partir de la nucléohistone native et on enregistre son spectre. On passe sur le film un papier-filtre imbibé d'une solution au 1/4000 de DNase. Si l'on enregistre des spectres à intervalles réguliers, on constate une disparition progressive assez lente de la bande 1708 cm^{-1} (fig. 15).

B) DISCUSSION. — Quelle que soit son origine la nucléohistone à l'état de film se comporte de la même manière : la bande 1708 cm^{-1} (qui correspond à la bande 1695 cm^{-1} du gel) disparaît, indiquant que l'acide nucléique a été dépolymérisé.

L'effet protecteur de la protéine, observé lorsque la préparation est examinée à l'état de gel, ne se produit donc pas. A la suite de nos premières expériences, où nous avons hydrolysé le gel avant de préparer le film, nous avons pensé que la dessiccation sur une lame exerçait des tractions sur la molécule déjà attaquée par l'enzyme et achevait de la désorganiser. C'est pourquoi nous avons employé le deuxième procédé qui consiste à maintenir le film à 95 p. 100 d'hydratation, et à faire agir la désoxyribonucléase sur le film lui-même. Comme nous l'avons

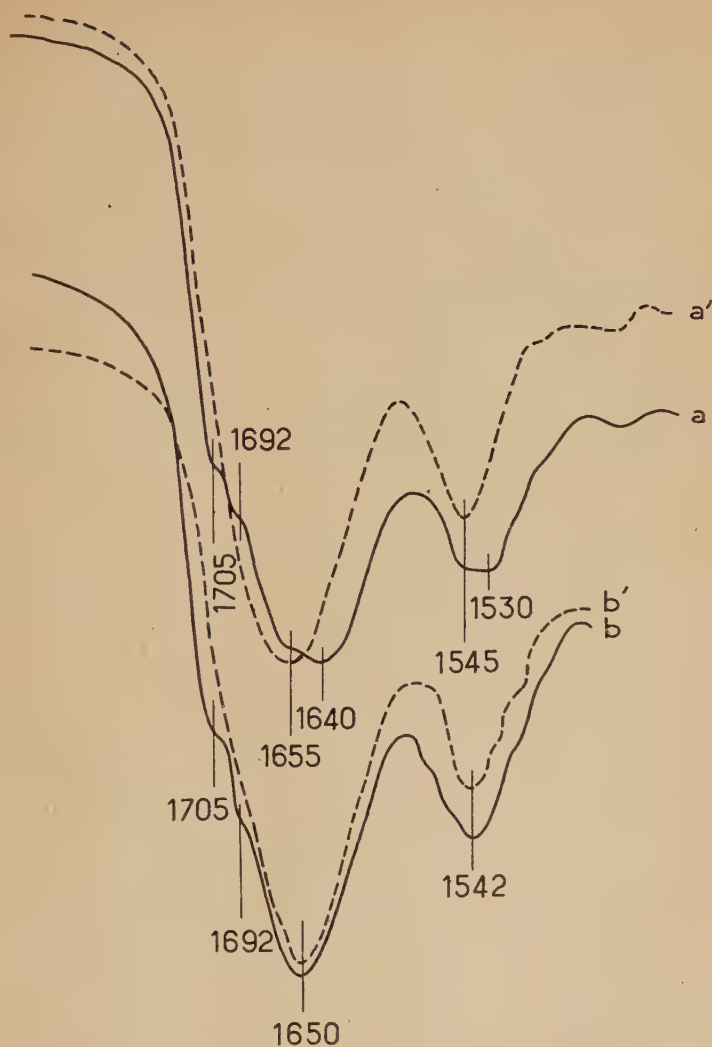


Fig. 15. — Nucléohistone. Effet de la désoxyribonucléase sur les films exposés à une atmosphère à 95 p. 100 d'humidité relative.

Courbes en traits pleins *a* et *b* :

a : Films de nucléohistone extraite par les sels.

b : Films de nucléohistone extraite par les solutions de faible force ionique.

Courbes en pointillé *a'* et *b'* :

Films *a* et *b* après action de la désoxyribonucléase.

vu, le résultat est semblable : la bande caractéristique du haut polymère disparaît.

Il semble donc bien qu'à l'état de film, la nucléohistone n'a pas le même comportement qu'à l'état de gel. Cette différence peut avoir deux causes : tout d'abord, il faut considérer que dans un film, même hydraté à 95 p. 100, les molécules subissent certaines contraintes qui n'existent pas dans un gel, où la proportion d'eau est beaucoup plus grande (100 mg de substance pour 1 cm³ d'eau) et où les conditions sont beaucoup plus proches des conditions naturelles. Par ailleurs, l'examen des préparations montre que l'attaque du film par l'enzyme est très inégale : en certains points de la lame se produisent des précipités, tandis que d'autres portions du film semblent ne pas avoir été hydrolysées. Lorsqu'on opère en solution, au contraire, le gel se liquéfie de manière homogène et sans précipiter. Pratiquement, il apparaît, d'après ces expériences, que l'effet protecteur de l'histone contre l'action enzymatique ne se produit pas à l'état sec, et que le DNA se dépolymérise comme s'il était isolé.

§ VI. — *Spectres en lumière polarisée* (fig. 16). — Un film de nucléohistone exposé à une atmosphère à 93 p. 100 d'humidité relative (courbe *a*) présente un fort dichroïsme perpendiculaire de la bande située à 1 705 cm⁻¹. Il n'y a en général pas de dichroïsme pour les autres bandes sinon parfois, dans les films très bien orientés, un dichroïsme perpendiculaire faible de la bande située à 1 660 cm⁻¹.

Quand on déshydrate le film, la bande 1 705 cm⁻¹ s'affaiblit et son dichroïsme s'atténue (courbe *b*).

Nous avons vu qu'en milieu hydraté la bande 1 705 cm⁻¹ est due à l'acide nucléique en forme B (II^e partie, § II-B). Le dichroïsme de cette bande est également conforme à celui observé pour le DNA (II^e partie, § III). Comme nous l'avons dit, il semble que la déshydratation ait pour effet de faire passer l'acide nucléique en forme A, dont la bande 1 690 cm⁻¹ est masquée par l'absorption protéique à 1 660 cm⁻¹. On ne peut donc observer le dichroïsme de cette bande ; ce dichroïsme est d'ailleurs nul dans l'acide nucléique isolé.

Si l'on observe parfois un léger dichroïsme perpendiculaire pour la bande 1 660 cm⁻¹, on n'en observe jamais pour la bande 1 550 cm⁻¹. Nous avons rappelé à propos des protéines que le dichroïsme affecte les deux bandes de la liaison peptidique. Celui qu'on observe à 1 660 cm⁻¹ dans le spectre de la nucléohistone n'est donc probablement pas dû à l'histone mais à l'acide nucléique qui, comme nous l'avons vu, contribue à l'absorption à cette fréquence. Il est en effet conforme à celui obtenu pour la bande 1 660 cm⁻¹ du DNA.

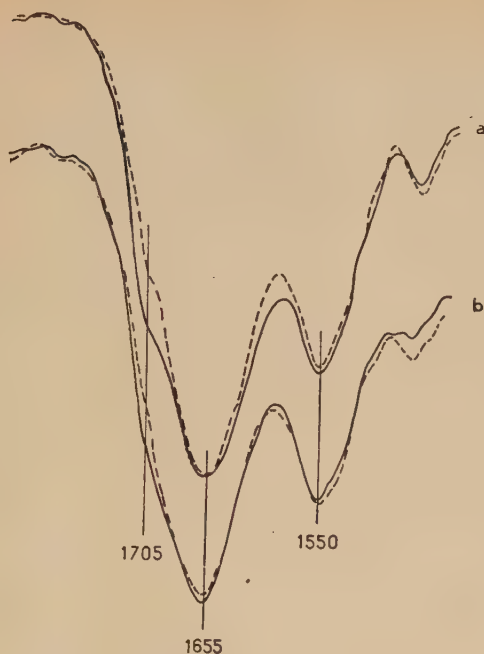


Fig. 16. — Nucléohistone. Films orientés. Spectres en lumière polarisée.

Courbes *a* : Films exposés à une atmosphère à 95 p. 100 d'humidité relative.
 Courbes *b* : Films exposés à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.

Courbes en traits pleins : Vecteur perpendiculaire à la direction d'étirement.
 Courbes en pointillé : Vecteur parallèle à la direction d'étirement.

CHAPITRE II

Nucléoprotamine.

§ I. — **Caractères des spectres.** — A) RÉSULTATS. — Le spectre de la nucléoprotamine à l'état de film comporte (fig. 17, courbe *a*) : une bande forte et large dont le sommet est situé vers 1660 cm^{-1} , une bande faible à 1550 cm^{-1} et parfois un faible épaulement à 1700 cm^{-1} .

L'hydratation de ce film par la vapeur d'eau ordinaire a pour effet de dédoubler la bande 1660 cm^{-1} en deux sommets à 1670 et 1645 cm^{-1}

et de déplacer la bande 1550 cm^{-1} à 1560 cm^{-1} (fig. 17, courbe *b*). En outre, on observe un épaulement marqué à 1710 cm^{-1} .

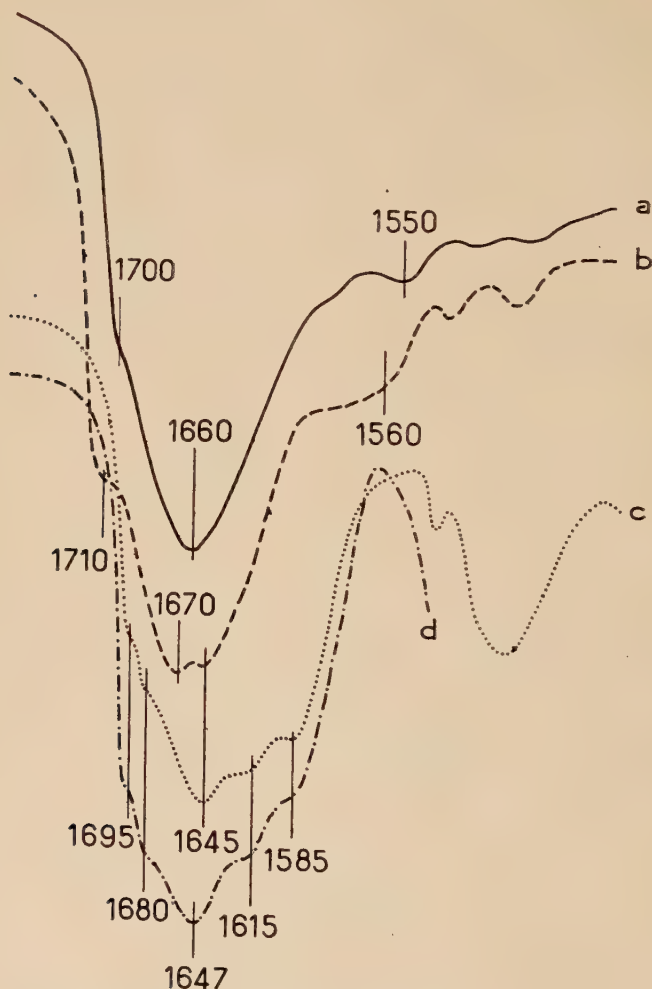


Fig. 17. — Nucléoprotamine.

- a* : Film exposé à une atmosphère à moins de 10 p. 100 d'humidité relative.
- b* : Film exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative (vapeur H_2O).
- c* : Film deutéré exposé à une atmosphère à 100 p. 100 d'humidité relative (vapeur D_2O).
- d* : Gel de nucléoprotamine 10 p. 100 dans D_2O .

La deutération et l'hydratation du film par la vapeur d'eau lourde font apparaître des modifications spectrales importantes (fig. 17, courbe c) :

— le massif situé vers $1\,660\text{ cm}^{-1}$ se disloque. L'absorption relative dans cette région diminue ; il subsiste une bande à $1\,645\text{ cm}^{-1}$, tandis que deux nouvelles bandes apparaissent à $1\,615$ et $1\,585\text{ cm}^{-1}$;

— on observe deux épaulements peu distincts à $1\,680$ et $1\,695\text{ cm}^{-1}$ au lieu d'un épaulement marqué à $1\,710\text{ cm}^{-1}$;

— l'absorption vers $1\,560\text{ cm}^{-1}$ disparaît, tandis qu'une bande nouvelle apparaît à $1\,450\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre de la nucléoprotamine en solution dans D_2O est semblable à celui du film hydraté deutéré (fig. 17, courbe d).

B) DISCUSSION. — 1° *Bandes situées entre $1\,660$ et $1\,540\text{ cm}^{-1}$.* — Si l'on compare l'absorption dans cette région avec celle de la protamine examinée dans les mêmes conditions (v. III^e partie, chap. II), on constate que, dans les deux séries de spectres, les bandes occupent les mêmes positions et subissent les mêmes variations avec l'hydratation ou la deutération.

On peut donc attribuer cette absorption à la fraction protéique de la molécule de nucléoprotamine.

La bande $1\,550$ (produit sec) ou $1\,560\text{ cm}^{-1}$ (produit hydraté) du film ordinaire, qui passe à $1\,450\text{ cm}^{-1}$ par deutération, représente la bande amide II de la liaison peptidique. Nous avons étudié, à propos de de la protamine et de l'histone, son comportement vis-à-vis de l'hydratation.

Comme nous l'avons établi en étudiant la protamine, les autres bandes sont dues principalement aux groupements basiques de l'arginine et masquent totalement la bande amide I de la liaison peptidique. On ne peut donc tirer aucune conclusion relative à la structure α ou β de la fraction protéique de la molécule d'après la position des sommets dans cette région.

Ambrose et Butler (²⁵), étudiant la nucléoprotamine de hareng, avaient cru pouvoir conclure à la structure β de la fraction protéique par suite de la présence d'un maximum à $1\,640\text{ cm}^{-1}$. Cette suggestion, qui avait d'ailleurs été critiquée par Fraser (¹¹⁷), ne peut être retenue en raison de ce que nous venons d'exposer.

On peut remarquer que, dans les spectres de nucléoprotamine en milieu deutéré, la bande la plus forte se trouve à $1\,645\text{ cm}^{-1}$ et non à $1\,610\text{ cm}^{-1}$ comme dans la protamine. L'acide nucléique présente, nous l'avons vu, une bande à $1\,649\text{ cm}^{-1}$ qui renforce probablement l'absorption de l'arginine à cette fréquence.

2° *Bandes situées entre $1\,680$ et $1\,710\text{ cm}^{-1}$.* — Ces bandes n'appartiennent pas au spectre de la protamine, et, de même que dans le cas de nucléohistone, elles doivent être attribuées à l'acide nucléique.

La bande située à $1\,710\text{ cm}^{-1}$ dans le film non deutéré hydraté est sans doute due à l'acide nucléique en structure B d'après ce que nous avons vu (II^e partie).

Comme dans le cas de nucléohistone, la dessiccation du film s'accompagne d'un changement de structure de l'acide nucléique qui tend à passer en structure A, puisque la bande se déplace vers les fréquences plus basses. Toutefois, le faible épaulement qui subsiste généralement à $1\,700\text{ cm}^{-1}$ indique que la transformation n'est pas totale. Si la bande passait en effet à la fréquence $1\,690\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la forme A elle serait totalement masquée par l'absorption vers $1\,660\text{ cm}^{-1}$.

On pourrait donner de ces phénomènes une interprétation en accord avec celle de Wilkins et Seeds (¹¹⁸), selon laquelle l'acide nucléique combiné à l'histone ne pourrait avoir la forme A. La nucléoprotamine ayant été extraite par une solution saline concentrée, une partie de l'acide nucléique peut avoir été séparée de la protamine et mal recombinaisonnée dans la suite de la préparation. Il garde par suite une certaine liberté de transformation, tandis que le DNA combiné reste en forme B.

Toutefois, la nucléoprotamine étant très hygroscopique, on peut aussi penser que le film, même exposé à une humidité relative inférieure à 10 p. 100, conserve une petite quantité d'eau qui suffit à empêcher le passage total de l'acide nucléique en structure A.

En milieu deutéré, les deux épaulements situés à $1\,695$ et $1\,680\text{ cm}^{-1}$ correspondent à ceux observés par l'acide nucléique dans les mêmes conditions (V. II^e partie, § II).

§ II. — Action du xylène sulfonate de sodium et de la désoxyribonucléase. — A) RÉSULTATS. — 1° Si on ajoute 10 p. 100 de xylène sulfonate de sodium à un gel de nucléoprotamine dans D_2O , on observe peu de changement dans le spectre (fig. 18, courbes *a* et *b*). L'épaulement à $1\,680\text{ cm}^{-1}$ paraît légèrement déplacé à $1\,670\text{ cm}^{-1}$, la bande $1\,615\text{ cm}^{-1}$ augmente, et son sommet passe à $1\,610\text{ cm}^{-1}$. L'absorption relative à $1\,645\text{ cm}^{-1}$ diminue légèrement.

2° Si l'on fait agir la désoxyribonucléase pendant 1 heure à 11°C (comme dans le cas de la nucléohistone extraite par les sels) on n'obtient aucun changement spectral et le gel par ailleurs ne se liquéfie pas. Si on laisse l'enzyme au contact de la préparation pendant 24 heures à 11°C ou 1 heure à 28°C (conditions expérimentales pour la nucléohistone extraite par l'eau), on n'obtient pas non plus de résultats. Mais si l'action de la DNase se prolonge pendant 4 heures à 28°C , le gel est hydrolysé. Il se sépare alors en deux phases, un précipité compact et un liquide trouble.

Le spectre du liquide présente deux bandes fortes à $1\,660$ et à $1\,625\text{ cm}^{-1}$ et une bande assez forte à $1\,575\text{ cm}^{-1}$ (fig. 18, courbe *c*).

Il est très difficile d'obtenir un spectre lisible du précipité, en raison

de sa consistance élastique qui se prête mal à l'écrasement entre deux lames. Dans les cas les plus favorables, on observe un massif large, avec trois sommets mal distincts vers 1695 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} et une bande à 1580 cm^{-1} .

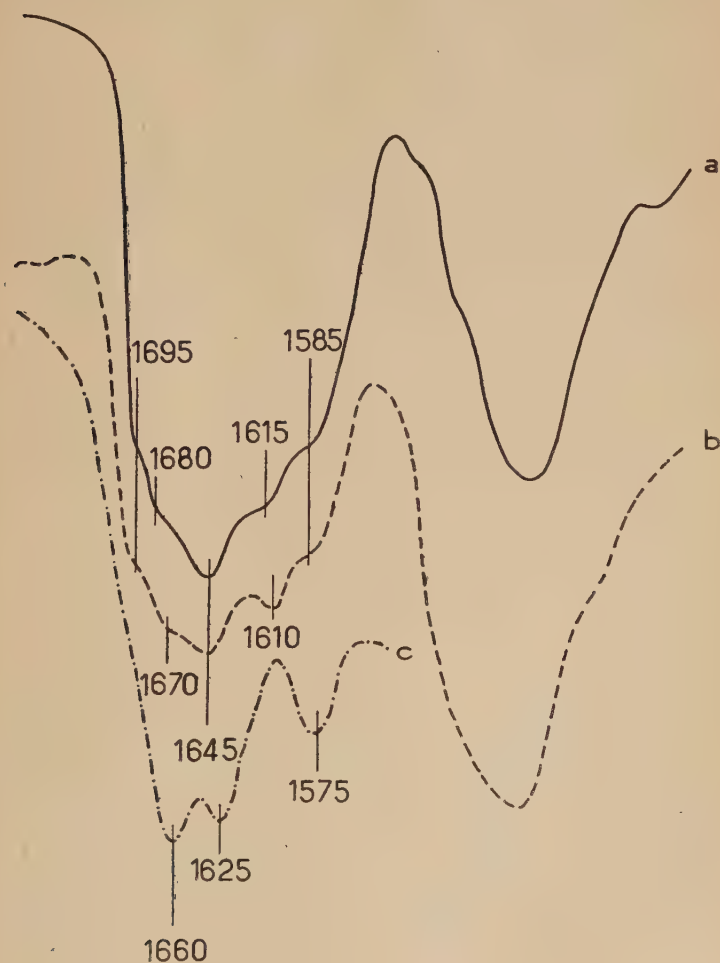


Fig. 18. — Nucléoprotamine 10 p. 100 dans D_2O .
Action du xylène sulfonate de sodium.

- a* : Gel de nucléoprotamine 10 p. 100 dans D_2O .
b : Gel *a* + xylène sulfonate de sodium 15 p. 100.
c : Gel *a* + désoxyribonucléase. Spectre de la fraction liquide.

B) DISCUSSION. — 1° Comme nous l'avons vu à propos de la nucléohistone, la dénaturation d'une protéine α par le xylène sulfonate a pour effet de la faire passer en β et par suite de déplacer la bande amide I de la liaison peptidique de 1 650 à 1 625 cm^{-1} . Dans la nucléoprotamine, la bande amide I est probablement masquée par l'absorption de l'arginine et on ignore si son emplacement correspond à une forme α ou β . On pourrait donc s'attendre à n'observer aucun changement dans le spectre après addition de détergent à la préparation.

Les faibles modifications qui se produisent en fait sont difficiles à interpréter de manière certaine. Toutefois il n'est pas impossible qu'elles soient dues à des perturbations de la liaison peptidique dont les bandes participent certainement à l'absorption dans cette région. En effet, la diminution de l'absorption à 1 645 cm^{-1} et l'augmentation de l'absorption à 1 610 cm^{-1} pourraient suggérer un déplacement 1 650-1 625 cm^{-1} de la bande amide I au sein du massif. Cette hypothèse laisserait entendre, qu'à l'état natif, la fraction protéique de la nucléoprotamine est en forme α , comme celle de la nucléohistone. Mais il n'est pas possible de l'affirmer avec certitude.

2° En ce qui concerne l'action de la DNase, on peut remarquer en premier lieu qu'elle est beaucoup plus difficile à obtenir que dans le cas de la nucléohistone. Nous avons observé, à propos de cette dernière, que l'extraction par les sels facilite l'action de l'enzyme, probablement parce qu'il se produit durant la préparation une dissociation entre l'acide nucléique et la protéine. Dans la recombinaison qui a lieu par la suite, la protéine est moins solidement unie au DNA, qui se dépolymérise facilement, comme s'il était isolé. La nucléohistone extraite par l'eau est plus difficile à hydrolyser parce qu'elle conserve mieux sa configuration moléculaire et que la protéine, intimement unie au DNA, gêne l'action enzymatique.

Bien que la nucléoprotamine soit extraite par les sels, l'effet de la DNase est encore plus difficile à obtenir que dans le cas de la nucléohistone extraite par l'eau. On peut donc penser que, malgré la technique de préparation, la protéine forme une protection assez efficace contre l'enzyme. Rappelons que la protamine est beaucoup plus riche en fonctions basiques (et en fonctions basiques fortes) que l'histone. L'effet protecteur semble en rapport avec l'importance des fonctions basiques. On peut expliquer ce phénomène en admettant que dans la nucléoprotamine recombinée l'association des deux fractions est plus forte que dans la nucléohistone, ou même que la dissociation en milieu salin a été très incomplète.

Les conditions à réaliser pour que la DNase puisse agir sont telles que l'action de la chaleur s'associe à celle de l'enzyme pour désorganiser complètement la molécule. Le spectre du liquide est en tous points semblable à celui du bas polymère (II^e partie, § A). La présence d'une bande à 1 695 cm^{-1} dans le spectre du précipité indique par contre la

présence du haut polymère. Par conséquent l'acide nucléique, dès qu'il est dépolymérisé, passe en solution. La protéine, qui précipite, retient la fraction d'acide nucléique qui n'a pas été attaquée par la DNase. Bien qu'on ne puisse rien conclure sur la forme α ou β de la protéine d'après le spectre, comme nous l'avons vu, il est vraisemblable qu'elle est dénaturée.

Résumé et conclusions.

1° NUCLÉOHISTONE. — Dans les spectres de la nucléohistone on peut reconnaître la superposition de deux séries de bandes, les unes dues à l'acide nucléique, les autres dues à la fraction protéique de la molécule.

Nucléohistone à l'état de film (fig. 19). — Les bandes dues à la fraction protéique sont les suivantes :

— 1660 cm^{-1} (forte). Dichroïsme nul pour le film sec et pour le film hydraté ;

— 1535 cm^{-1} (moyenne) dans le film sec qui passe à 1545 cm^{-1} ; (moyenne) dans le film hydraté. Dichroïsme nul dans les deux cas.

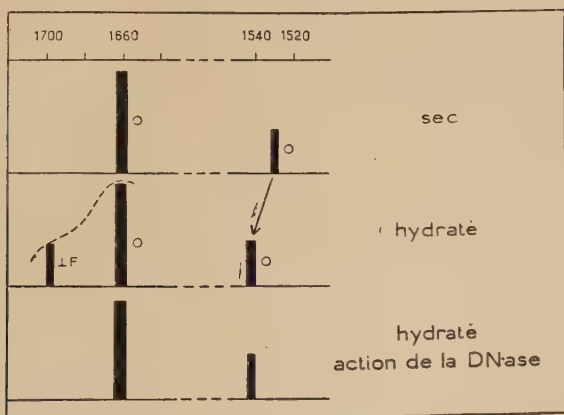


Fig. 19. — Nucléohistone. Films. Tableau des principales bandes.

F : Dichroïsme perpendiculaire fort.

o : Dichroïsme nul.

→ : Effet de l'hydratation.

L'absorption à l'acide nucléique est représentée par un épaulement à 1705 cm^{-1} , à dichroïsme perpendiculaire, dans le film hydraté. Cet épaulement n'existe pas dans le film sec.

Nucléohistone à l'état de gel dans D₂O (fig. 20). — Les bandes dues à la fraction protéique sont les suivantes :

- une bande forte à $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ (ou deux sommets à $1\ 660$ - $1\ 640\text{ cm}^{-1}$);
- une double bande à $1\ 460$ - $1\ 440\text{ cm}^{-1}$.

L'absorption due à l'acide nucléique se présente, dans la région de $2\ 000$ à $1\ 300\text{ cm}^{-1}$, sous la forme d'un épaulement situé vers $1\ 692\text{ cm}^{-1}$ et dans la région de $1\ 300$ à 800 cm^{-1} sous la forme de trois bandes à $1\ 090$, $1\ 055$ et 955 cm^{-1} .

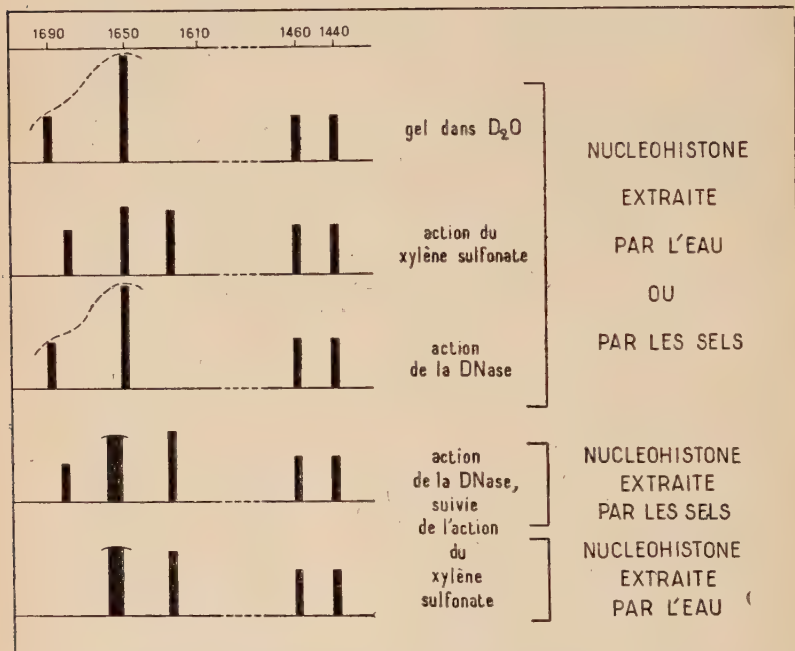


Fig. 20. — Nucléohistone 10 p. 100 dans D₂O. Tableau des principales bandes.

La dénaturation de la fraction protéique fait apparaître une bande à $1\ 622\text{ cm}^{-1}$ et diminuer l'absorption à $1\ 660\text{ cm}^{-1}$.

Ainsi dans la nucléohistone, la fraction protéique présente donc les caractéristiques spectrales de la forme α . La forme β apparaît après dénaturation.

La fraction nucléique présente les caractéristiques de la structure B quand la nucléohistone est à l'état de film hydraté ou de gel. Cette structure disparaît d'une manière réversible quand la déshydratation du film est suffisante.

La DNase agit plus difficilement sur la nucléohistone à l'état de gel que sur l'acide nucléique isolé et laisse persister plus ou moins les caractères de la structure B. Cependant la molécule subit certainement des transformations car ces caractères disparaissent totalement si, après action de l'enzyme, on dessèche l'échantillon ou si on dénature la fraction protéique.

2° NUCLÉOPROTAMINE. — Les spectres de nucléoprotamine sont dominés par l'absorption due aux groupements basiques de l'arginine qui masquent totalement la bande amide I de la liaison peptidique. Il n'est pas possible de déterminer d'une manière certaine si la fraction protéique est en forme α ou en forme β , mais on peut soupçonner qu'elle est en forme α .

L'absorption due à l'acide nucléique est représentée par un épaulement situé à 1710 dans les films hydratés et par deux épaulements à 1695 et 1680 cm^{-1} dans les films deutérés hydratés et dans les solutions dans D_2O . Ces fréquences sont caractéristiques de la forme B. Elles sont modifiées dans les films secs.

CONCLUSION GÉNÉRALE

En étudiant le spectre infra-rouge de l'acide désoxyribonucléique nous avons pu mettre en relation certaines variations d'absorption avec des modifications structurales de la molécule.

En particulier, il existe une bande qui est caractéristique du haut polymère et qui varie avec l'hydratation. Nous avons établi une corrélation entre nos résultats et ceux obtenus grâce aux clichés de rayons X et montré que la structure A décrite par Franklin et Gosling correspond à une bande située à 1692 cm^{-1} , la structure B à une bande située à 1708 cm^{-1} . Ces résultats nous ont conduits à penser que les modifications structurales du DNA correspondent à des perturbations dans les liaisons hydrogènes unissant les bases puriques et pyrimidiques.

Nous avons également signalé qu'au cours de la deutération il se produit des changements complexes dans les bandes relatives aux doubles liaisons conjuguées des noyaux puriques et pyrimidiques.

L'étude du dichroïsme en infra-rouge polarisé apporte des données qui sont en accord avec les modèles proposés par Watson et Crick et par Wilkins et ses collaborateurs.

L'examen des spectres infra-rouges de l'histone nous a permis de montrer que c'est une protéine de forme générale globulaire présentant les caractéristiques spectrales de la structure dite α .

Dans le cas de la protamine, nous n'avons pu apporter de précisions de cet ordre, en raison de la forte absorption des groupements basiques qui dominent le spectre.

A l'aide des résultats concernant le DNA d'une part, l'histone d'autre part, nous avons établi que le spectre infra-rouge de la nucléohistone se compose de deux séries de bandes, les unes dues à la fraction nucléique, les autres dues à la fraction protéique de la molécule.

Dans une certaine mesure, il est possible de déterminer la structure de ces deux fractions dans la combinaison.

La fraction protéique présente les caractéristiques spectrales de la forme α . Elle est susceptible d'être dénaturée et de passer en forme β .

Le DNA semble pouvoir passer réversiblement de la forme B à la forme A dans les mêmes conditions que s'il était isolé. Il est donc en forme B dans la nucléohistone hydratée, en forme A dans la nucléohistone sèche. L'apparition de cette dernière forme se produit toutefois pour un taux d'humidité inférieur à celui observé dans le cas de l'acide isolé.

Le DNA paraît, dans beaucoup de cas, être protégé par l'histone et la protamine contre l'action des enzymes dépolymérisants. De plus, lorsque cette action se produit, elle est très particulière : la fraction nucléique continue à présenter l'absorption du haut polymère, mais la molécule subit certainement une désorganisation car les caractéristiques du haut polymère disparaissent si on dénature la fraction protéique ou si on dessèche l'échantillon.

Nous avons également étudié la nucléoprotamine qui comporte essentiellement des bandes dues à l'acide nucléique et des bandes dues à l'arginine. L'acide nucléique semble être le plus souvent en forme B et passer difficilement en forme A. La très forte absorption des groupements basiques ne nous a pas permis d'obtenir des données aussi précises que pour la nucléohistone.

C'est donc à propos de la nucléohistone que nous avons rassemblé les données les plus nombreuses. Les conclusions qui s'en dégagent peuvent être envisagées de deux points de vue différents : structural et biologique.

Sur le plan structural tout d'abord, il semble que dans cette molécule complexe, l'acide nucléique et la protéine gardent une certaine liberté réciproque. Toutefois dans certains cas l'histone exerce certainement une contrainte sur le DNA, en le protégeant, par exemple, contre l'action enzymatique, ou du moins en maintenant sa structure même si cette action s'exerce. Nous avons malheureusement peu de renseignements sur la façon dont la molécule est construite à partir de ses deux constituants. Nous avons vu que des travaux récents ont conduit Wilkins et Seeds à envisager un enroulement des chaînes peptidiques dans l'espace compris entre les spires du DNA. Dans ces conditions, il est clair que l'histone ne peut conserver sa forme générale globulaire. Mais il est probable que les chaînes peptidiques gardent leur structure, puisque les fréquences observées sont identiques dans l'histone et dans

la nucléohistone et correspondent à la forme α . Or, l'hypothèse de Wilkins et Seeds serait mieux en accord avec l'étirement de la chaîne en forme β . On ne peut actuellement élucider cette contradiction. Il convient cependant de remarquer que la structure qualifiée de β en spectrographie infra-rouge correspond essentiellement à la formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires, c'est-à-dire entre plusieurs chaînes peptidiques étendues et accolées. On ignore quelles seraient les bandes caractéristiques d'une chaîne étendue isolée, telle que se trouve peut-être l'histone dans les spires de l'acide nucléique.

Sur le plan biologique, le résultat le plus frappant concerne l'effet protecteur exercé par l'histone. Lors des processus de division cellulaire, le rôle génétique proprement dit semble exclusivement réservé au DNA, et on ignore quelle est la fonction de la protéine. Peut-être cette fonction consiste-t-elle précisément à protéger et à fixer l'acide nucléique dans la cellule au repos. Le cycle des transformations subies par les protéines au cours de la caryocinèse pourrait correspondre à des modifications dans le degré de liberté du DNA et par conséquent avoir une influence sur son comportement.

CONDENSATION DU CHLORAL, DU CHLORACÉTAL ET DE L'AMINOACÉTAL SUR LES NOYAUX NAPHTALÉNIQUES ^(*)

Par Mme COLETTE BROQUET-BORGEL

INTRODUCTION

Le noyau naphthalénique a fait l'objet de nombreuses études, on a cherché à étendre à la série du naphthalène un grand nombre de réactions faites sur les composés benzéniques.

Nous avons, pour notre part, étudié quatre produits de cette série : le naphthalène, le tétrahydronaphthalène et les α - et β -méthoxynaphthalènes, sur lesquels nous avons fait réagir successivement : le chloral, le chloracétal diéthylique et l'aminoacétal diéthylique.

La condensation du chloral sur les dérivés naphthaléniques a déjà été abordée. En général, les auteurs ont obtenu les dinaphtyltrichloroéthanés $(C_{10}H_7)_2CH - CCl_3$. Frankforter et Kritschewsky ⁽¹⁾ ont préparé les dinaphtyldichloroéthylènes dérivant des précédents en condensant le chloral sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium. Sous l'action de l'acide sulfurique différents auteurs, cités par la suite, ont préparé les dinaphtyltrichloroéthanés, le *bis*-(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6-) trichloroéthane et les *bis*-méthoxynaphtyltrichloroéthanés.

Notre but a été différent ; nous avons cherché à obtenir les naphtyltrichloroéthanolés $C_{10}H_7 - CHOH - CCl_3$, suivant la réaction mise au point par Dinesmann ⁽²⁾, c'est-à dire en fixant une molécule de chloral sur le carbure en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons, en général, vérifié les formules des carbinols trichlorés obtenus en faisant leur synthèse par voie magnésienne, en partant du dérivé bromé du carbure. Hébert ⁽³⁾ avait déjà cherché à obtenir

⁽¹⁾ FRANKFORTER et KRITSCHESKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 386.

⁽²⁾ DINESMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1905, **141**, 201.

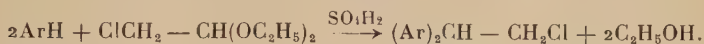
⁽³⁾ HÉBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **27**, 45.

^(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 22 mars 1958 devant la commission d'examen.

l' α -naphtyltrichloroéthanol en utilisant l' α -bromonaphtalène, mais n'avait pas réussi à isoler le produit formé.

Si nous avons pu préparer l'alcool trichloré en condensant le chloral sur le carbure sous l'action du chlorure d'aluminium dans le cas du naphthalène, de la tétraline et de l' α -méthoxynaphtalène, nous ne sommes pas arrivés à fixer le chloral sur le β -méthoxynaphtalène. Cet insuccès peut être dû à une résinification du produit dès que la température s'élève et à l'impossibilité de faire la réaction à froid. Nous avons cependant obtenu cet alcool par action du chloral sur le bromure de β -méthoxynaphtalène.

Nous avons utilisé le chloracétal-diéthylique à la place du chloracétaldéhyde parce qu'il est d'un emploi plus facile. Le chloracétal diéthylique se condense sur les noyaux benzéniques en donnant les α -diaryl β -chloroéthanes, suivant la réaction :



Cette condensation a lieu en milieu acide et sous l'action d'un déshydratant qui est en général l'acide sulfurique concentré. La littérature signale la préparation de gem diaryl chloroéthanes toujours substitués. R. Quelet et J. Allard ⁽⁴⁾ ont obtenu le *bis*- α - α -(méthoxyphényl) β -chloroéthane en faisant réagir le chloracétal sur l'anisole en présence d'acide chlorhydrique.

Dreyfuss ⁽⁵⁾ a réalisé la synthèse du *bis*- α - α -(diméthoxy-phényl) β -chloroéthane en partant du vétratole et en présence d'acide sulfurique.

On ne trouve pas de condensation sur le benzène lui-même. On pourrait expliquer cet insuccès comme étant dû à la symétrie de la molécule.

Ce même phénomène s'est produit dans notre cas ; nous ne sommes pas arrivés à condenser le chloracétal sur le naphthalène. Nous avons pu réaliser cette fixation sur le noyau rendu asymétrique soit par hydrogénation partielle comme dans le cas de la tétraline, soit par la présence d'un groupement méthoxy, le substituant négatif activant la molécule.

O. Himberg ⁽⁶⁾ a signalé dans une série de brevets l'obtention de *bis*- α - α -(hydroxynaphtyl) β -chloroéthanes à partir du chloracétal et des naphols sous l'action de l'acide chlorhydrique en laissant le tout en contact pendant 36 heures, mais n'a pas donné de précisions. Nous ne sommes pas arrivés à reproduire cette réaction. Nous avons préféré employer l'acide sulfurique à froid et nous avons obtenu les dinaphtyl-chloroéthanes substitués qui présentent l'intérêt de perdre une molécule

⁽⁴⁾ R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1940 [5], 7, 215.

⁽⁵⁾ DREYFUSS, *Bonn*, 1933.

⁽⁶⁾ O. HIMBERG, *D. R. P.* n°s 260 607-373 286.

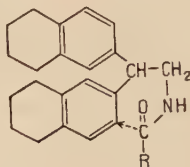
d'acide chlorhydrique pour donner les dinaphtyléthylènes substitués correspondants.

L'aminoacétal diéthylique se condense aussi sur les noyaux aromatiques, sous l'action d'un déshydratant, pour donner des gem diaryl-éthylamines qui sont difficilement accessibles par un autre procédé. Cette méthode présente cependant un inconvénient : l'aminoacétal a des tendances à se résinifier en milieu acide dès que la température s'élève. Nous avons été obligés d'opérer à basse température et certaines réactions auraient eu avantage à être effectuées à une température plus élevée.

Comme dans le cas du chloracétal, la littérature signale des condensations sur des composés benzéniques. R. Quelet et M. Mansouri ⁽⁷⁾ ont étudié la condensation de l'aminoacétal sur l'anisole et le vératrole ; le *bis- α - α -(diméthoxy-3-4 phényl) β -aminoéthane* obtenu à partir du vératrole a constitué une excellente matière première pour l'obtention d'hydroisoquinoléines substituées ⁽⁸⁾, soit en passant par le dérivé N-acylé de l'amine et en cyclisant par action de l'oxychlorure de phosphore suivant la méthode de Pictet et Decker ⁽⁹⁾ ; soit en condensant un aldéhyde sur l'amine en milieu fortement acide, par un déshydratant, suivant la méthode de Pictet et Spengler modifiée par Lepape ⁽¹⁰⁾.

Nous avons pu réaliser la condensation de l'aminoacétal sur la tétraline et sur l' α -méthoxynaphtalène. Aucun essai n'a été fait sur le β -méthoxynaphtalène par manque d'aminoacétal qui ne peut être préparé avec un rendement intéressant qu'au stade industriel ; nous avons cherché à l'obtenir en faisant réagir l'ammoniac, en solution dans de l'alcool absolu, sur du chloracétal, à l'autoclave, mais les résultats ont été négligeables.

Comme dans le cas du chloracétal, nous n'avons pas réussi à condenser l'aminoacétal sur le naphthalène. Nous avons cherché à réaliser la synthèse de benzoisoquinoléines substituées en partant des dinaphtylamino-éthanés obtenus ou de leurs dérivés acylés suivant le schéma :



(7) R. QUELET, M. MANSOURI et R. PINEAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 755.

(8) M. MANSOURI, *Thèse d'Université Paris*, 1957.

(9) PICTET et DECKER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 1970.

(10) Méthode Pictet et Spengler modifiée par Lepape, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1175.

mais quelle que soit la méthode employée, elle s'est révélée inopérante. B. B. Dey et S. Rajagopalan ⁽¹¹⁾ ont cherché à obtenir des benzoisoquinoléines à partir du noyau naphthalénique mais n'ont pas pu réaliser la cyclisation de l'amine. Ils ont opéré sur les méthoxy-1 et -2 naphtylaminoéthanes. Les seuls résultats obtenus ont été une réaction sur l'atome d'azote des agents employés (POCl_3 , PCl_5 ...).

La difficulté doit provenir du fait que la position sur laquelle vient se fixer normalement la chaîne latérale est peu active dans le cas de la tétraline et de l' α -méthoxynaphtalène (en ortho par rapport à la première substitution). Il se peut, aussi, que les noyaux naphthaléniques ne soient pas dans le même plan.

Nous avons vérifié les structures des *bis*- α -naphtylaminoéthanes obtenus par désamination nitreuse qui nous a donné les dinaphtyléthylènes. Nous en parlerons par la suite.

Nous avons divisé l'exposé de notre travail en quatre parties :

1. — Etude des produits obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène en présence de chlorure d'aluminium.
2. — Etude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.
3. — Etude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur l' α -méthoxynaphtalène.
4. — Etude de la condensation du chloral et du chloracétal diéthylique sur le β -méthoxynaphtalène.

CHAPITRE PREMIER

Étude des produits obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium.

On sait depuis les travaux de Dinesmann ⁽²⁾ que le chloral se condense sur les composés benzéniques en présence du chlorure d'aluminium en donnant les aryléthanols correspondants :

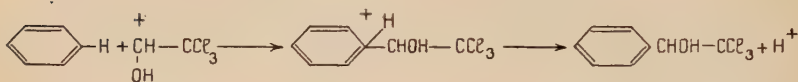
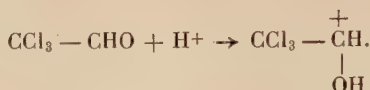


Le chlorure d'aluminium joue ici le rôle de catalyseur, des quantités relativement faibles (1/10 de mole par mole de chloral) suffisent.

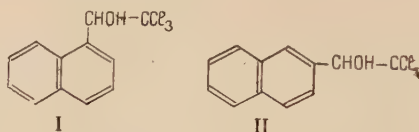
La présence d'ions H^+ fournis par des traces d'acide chlorhydrique

(11) B. B. DEY et S. RAJAGOPALAN, *Arch. Pharm.*, 1939, **377**, 359.

permet la formation d'un ion carbonium avec le chloral, ce dernier réagit sur le carbure en donnant un nouvel ion qui, par perte d'un proton, conduit à l'alcool :



Dans le cas du naphthalène, on devrait, normalement, obtenir un mélange des naphthyl trichloro éthanols α - et β - :



accompagnés de leurs produits de condensation sur une deuxième molécule de naphthalène : les gem dinaphtyl trichloro éthanes : $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 - \text{CH} - \text{CCl}_3$ qui peuvent se présenter, théoriquement, sous trois formes isomères ($\alpha - \alpha'$, $\beta - \beta'$, $\alpha - \beta'$).

Frankforter et Kritschewsky ⁽¹⁾ ont condensé le chloral sur le naphthalène, en traitant à 0°, sans solvant, le mélange par le chlorure d'aluminium. Ils ont isolé par distillation deux composés : le di (α -naphthyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (III) et son isomère symétrique β (IV) qui résultent de la déchlorhydratation, sous l'action de la chaleur, des dinaphtyl trichloro éthanes correspondants.



Pour éviter la formation de ces produits de duplication, nous avons été amenés à utiliser un solvant.

En ajoutant, à la température ordinaire, par petites fractions, le chlorure d'aluminium fraîchement sublimé dans un mélange de naphthalène et de chloral en solution dans le cyclohexane, nous avons isolé, par distillation fractionnée :

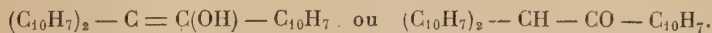
1. **Un carbinol trichloré** ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_3$) se présentant sous forme d'aiguilles qui recrystallisées dans l'éther de pétrole fondent à 103° (Rdt : 24 p. 100).

Les transformations, suivantes montrent qu'il s'agit du β -naphtyl trichloro éthanol (II).

a) *Hydrolysé par la potasse aqueuse* il fournit l'acide β -naphtyl-glycolique (V), F : 158° (lit. : 158°)⁽¹²⁾ qui se dégrade partiellement en donnant l'aldéhyde β -naphtoïque (VI), F : 64° (lit. : 60,5, 61°) obtenu par Bamberger⁽¹²⁾. Rdt en acide : 40 p. 100.

b) *L'oxydation acétochromique* donne la cétone trichlorée qui se dégrade en milieu alcalin pour donner l'acide β -naphtoïque (VII), F : 184° (lit. : 184°)⁽¹³⁾.

Nous avons, d'autre part, réalisé la synthèse du β -naphtyl trichloro éthanol en traitant le chloral par le magnésien obtenu avec le β -bromonaphtalène, en employant le tétrahydrofuranne comme solvant. Le carbinol se forme avec un faible rendement (10 p. 100) à côté du β -dinaphtyl et d'un produit se présentant sous forme de paillettes brillantes (F : 182°) et qui correspondrait à la dinaphtyl acétonaphtone ou à sa forme éolique : l'alcool trinaphtylvinyle :



On signale dans la littérature⁽¹⁴⁾ la formation de l'alcool triphénylvinyle $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ au cours de la condensation du chloral sur le benzène, par réaction sur les chlores.

Pour notre part, nous n'avons pas pu déterminer la structure de ce composé, il s'en forme très peu au cours de chaque réaction (2 p. 100), seuls les dosages permettent de supposer qu'il s'agit de cet alcool.

2. *La deuxième partie* est constituée par un mélange des deux dinaphtyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C} = \text{CCl}_2$ déjà signalés. L'un d'eux cristallise après dissolution du mélange dans le benzène bouillant (F : 221°). Le second, isolé par évaporation du benzène et recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles, F : 146° (Rdt : 35 p. 100 en mélange des deux isomères).

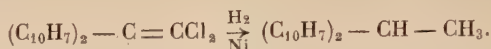
D'après le mémoire de Frankforter et Kritschewsky (*loc. cit.*) le premier de ces composés F : 221° serait l'isomère ($\beta - \beta'$) (formule IV), et l'autre correspondrait à l'isomère ($\alpha - \alpha'$) (formule III). Comme les auteurs ne donnent aucune preuve à l'appui de ces affirmations, nous avons cherché à préciser les structures attribuées à chacun de ces composés. Dans ce but, après avoir effectué sans succès des essais d'oxyda-

⁽¹²⁾ BAMBERGER et BOCKMANN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1887, 20, 1118.

⁽¹³⁾ SALKIND, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1934, 67, 1031.

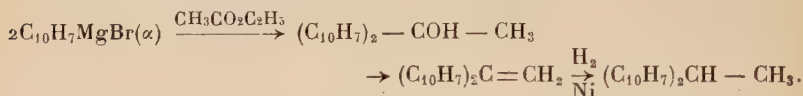
⁽¹⁴⁾ DINESMANN, *Thèse de doctorat Paris*, 1909.

tion nous les avons hydrogénés pour obtenir les dinaphtyl éthanes correspondants :



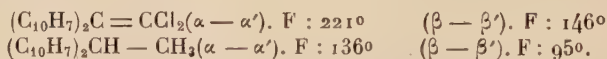
Le dinaphtyl dichloro éthylène, F : 221°, donne, ainsi, un dinaphtyl éthane, F : 136° (VIII) ; son isomère (F : 146°) fournit un carbure F : 95° (IX). Ces deux produits ont été obtenus séparément par des auteurs différents et sont présentés tous les deux comme isomères $\alpha - \alpha'$. Le premier a été préparé par Elbs ⁽¹⁵⁾ par réduction d'un dinaphtyl trichloro éthane résultant de l'action du chloral sur le naphthalène en présence d'acide sulfurique ; le second se forme par condensation de l'éthanol sur le naphthalène en présence de HF ⁽¹⁶⁾ par Sturrock.

Nous avons donc été amenés à préparer par synthèse l' α -dinaphtyl éthane à partir du bromure d' α -naphtyl magnésium :



Le *bis*-(α -naphtyl) méthyl carbinol résultant de la condensation de l'acétate d'éthyle sur le bromure d' α -naphtyl magnésium s'est déshydraté à la distillation en donnant le *bis*-(α -naphtyl)-1 éthylène (X), F : 107°, déjà décrit par Pfeiffer et Schneider ⁽¹⁷⁾ qui, hydrogéné, a conduit au *bis*-(α -naphtyl)-1-1 éthane, F : 136°, identique à celui obtenu par réduction du dinaphtyl dichloro éthylène, F : 221°.

Nous aboutissons donc à des conclusions inverses de Frankforter et Kritschewsky en ce qui concerne la structure des dinaphtyl dichloro éthylènes obtenus dans la condensation du chloral sur le naphthalène, et nous avons :



Dans la condensation du chloral sur le naphthalène nous n'avons pas pu éliminer complètement la réaction secondaire, c'est-à-dire la formation des produits de duplication ; nous avons été obligés de diluer le mélange réactionnel et de ce fait nous avons toujours récupéré du naphthalène n'ayant pas réagi.

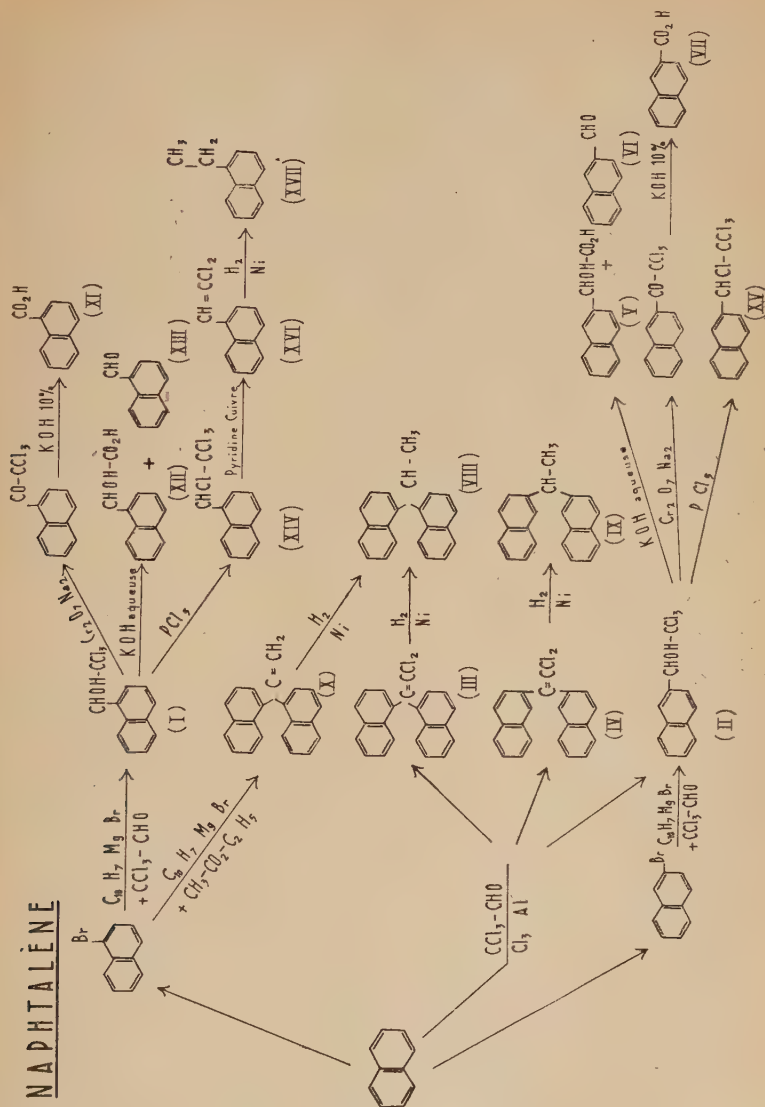
Nous avons d'autre part préparé l' α -naphtyl trichloro éthanol (I) par synthèse magnésienne à partir de l' α -bromo naphthalène avec un rendement de 75 p. 100. Il fond à 59°.

L'oxydation, l'hydrolyse et la dégradation ont conduit aux produits attendus :

⁽¹⁵⁾ ELBS, *J. Prakt.*, 1839 [2], 47, 56-75.

⁽¹⁶⁾ STURROCK, LAWE et KEMP, Brevet U. S. 2 439 288 du 6 avril 1948.

⁽¹⁷⁾ PFEIFFER et SCHNEIDER, *J. Prakt.*, 1931, 129, 129.



l'acide α -naphtoïque (XI). F : 162° (lit. : 162°) ⁽¹³⁾ par dégradation de la cétone trichlorée ;

l'acide α -naphtyl glycolique (XII). F : 80° (lit. : 80°-81°) et l'aldéhyde α -naphtoïque (XIII) (oxime 98°, lit. : 98°) (3).

Ces deux dérivés ont été obtenus par Hébert par hydrolyse de l'alcool trichloré qu'il n'avait pas pu isoler.

L'action du pentachlorure [de phosphore sur les alcools trichlorés conduit aux tétrachloro-1-2-2-2 éthylnaphtalènes correspondants (XIV et XV).

M. R. Quelet et Mme R. Durand ⁽¹⁸⁾, ont réalisé la synthèse de chloronaphtalènes en déchlorhydratant par action du cuivre et de la pyridine, et en cyclisant les tétrachloro-2-4-4-4 butylbenzènes. Nous avons pensé, dans le cas où la chaîne aliphatique est située en α - sur le noyau, par cyclisation en ortho sur l'autre noyau, obtenir un composé acénaphtéinique chloré. La réaction s'est arrêtée, dans notre cas, au stade intermédiaire signalé par ces deux auteurs et nous avons obtenu l' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène (XVI) qui par hydrogénation nous a donné l' α -éthyl naphtalène (XVII) obtenu par Lévy ⁽¹⁹⁾ par hydrogénation de l'acétyl naphtalène (Picrate, F : 98°5).

Nous pensons qu'il s'agit de l' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène, car il ne fixe pas le brome, ne s'hydrogène pas à froid et n'est pas sensible à l'ozonolyse; l'ensemble de ces propriétés étant caractéristique de la présence des chlores en bout de chaîne.

Partie expérimentale.

Condensation du chloral sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium. Obtention du β -naphtyl trichloro éthanol. — On dissout 36 g de naphthalène (6/20 de mole) dans 450 cm³ de cyclohexane, séché sur chlorure de calcium, et on verse lentement la solution dans un ballon contenant 80 g de chloral anhydre distillé (4 fois la quantité théorique).

On agite mécaniquement le mélange à la température ambiante pendant 3 heures en ajoutant toutes les 10 minutes du chlorure d'aluminium fraîchement sublimé (en tout 10 g). La solution, d'abord verte, devient noire à la fin de la réaction. Il est nécessaire de ne pas introduire tout d'un coup le naphthalène pour se trouver toujours en présence d'un grand excès de chloral et diminuer ainsi la proportion des gemdinaphtyl trichloro éthanes qui ont tendance à se former.

On laisse reposer le mélange 4 heures, puis on verse le tout dans l'eau. On neutralise par le bicarbonate de soude, on extrait au cyclohexane et on lave jusqu'à ce que la solution devienne marron; les eaux de lavage sont alors neutres.

⁽¹⁸⁾ M. R. QUELET et Mme R. DURAND, communication Congrès de Chimie, Paris, juillet 1957.

⁽¹⁹⁾ Georges LÉVY, C. R. Acad. Sci., 1931, 193, 174.

On sèche sur sulfate de soude, puis après élimination du cyclohexane on chauffe sous 15 mm de pression pour chasser le naphthalène n'ayant pas réagi (9 gr.).

Le reste est distillé sous 1,5 mm et donne :

a) 14 g d'une huile jaune passant à 180°.

b) 26 g d'un produit très visqueux, rouge, passant vers 240° et accompagné de vapeurs de ClH.

Le reste se décompose,

La fraction *a* cristallise dans l'éther de pétrole en donnant des aiguilles blanches, F : 103°, solubles dans les solvants organiques usuels : c'est le β -naphthyl trichloro éthanol (II) ($C_{12}H_9OCl_3$).

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 38,7 ; C, 52,5 ; H, 3,28. — Tr. : Cl, 39 ; C, 52,5 ; H, 3,5.

La fraction *b* est formée par le mélange des deux dinaphthyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes. On les sépare par cristallisation fractionnée. Le di-(α -naphthyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (IV) cristallise après dissolution du mélange dans le benzène bouillant et donne des cristaux blancs brillants. F : 221° (lit. : 219°).

Anal. ($C_{22}H_{14}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 20,2 ; C, 75,8 ; H, 4,0. — Tr. : Cl, 20 ; C, 75,5 ; H, 4,45.

Après évaporation du benzène, on obtient des aiguilles qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 146° (lit. : 147°) et correspondent au di-(β -naphthyl)-1-1 dichloro-2-2 éthylène (IV).

Anal. ($C_{22}H_{14}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 20,2 ; C, 75,8 ; H, 4,0. — Tr. : Cl, 20,2 ; C, 75,5 ; H, 4,08.

Condensation du chloral sur le bromure d' α -naphthyl magnésium et obtention de l' α -naphthyl trichloro éthanol (I). — 1. PRÉPARATION DU

BROMURE D' α -NAPHTYL MAGNÉSIUM. — On recouvre d'éther anhydre 14 g de magnésium (0,5 mole + excès) en fins copeaux et on laisse tomber goutte à goutte un mélange de 103 g d' α -bromonaphtalène (0,5 mole) et d'un égal volume d'éther anhydre. La réaction est amorcée par une goutte de brome sur le magnésium et par chauffage. Le magnésien formé est jaune, insoluble dans l'éther, il se dépose sur le magnésium et arrête la réaction si l'agitation n'est pas assez forte.

2. CONDENSATION AVEC LE CHLORAL. — Le magnésien obtenu est transvasé dans une ampoule à brome, on le fait tomber lentement dans un ballon contenant 68,5 g de chloral (0,5 mole) et 210 g d'éther anhydre (3 fois le poids de chloral) et refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel. On agite pendant 2 heures. On laisse ensuite reposer le tout pendant 3 heures à température ambiante, le mélange se sépare en deux couches. On le verse sur de la glace, on neutralise par une solu-

tion d'acide acétique à 10 p. 100 et on extrait à l'éther. La solution étherée, rouge sang, est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de soude. On élimine ensuite l'éther. Le résidu est d'abord distillé sous 15 mm pour éliminer le naphthalène qui a pu se former, puis sous une pression de 1,25 mm et à une température de 165°-167°, on recueille une huile rougeâtre, visqueuse que l'on dissout dans le benzène à ébullition. Au refroidissement, il se dépose des cristaux blancs qui, essorés, fondent à 59° : l' α -naphtyl trichloro éthanol. Quantité obtenue : 80 g. Rdt : 75 p. 100.

Masse moléculaire : Calc. : 275,5. — Tr. (cryoscopie dans l'acide acétique) : 275 ± 15 .

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 38,7; C, 52,5; H, 3,28. — Tr. : Cl, 38,7; C, 52,3; H, 3,3.

Condensation du chloral sur le bromure de β -naphtyl magnésium et obtention du β -naphtyl trichloro éthanol (II). — 1. PRÉPARATION DU β -BROMONAPHTALÈNE. — Le β -bromonaphtalène n'étant pas un produit courant, nous l'avons préparé à partir de l'acide de Tobias, par diazotation de l'acide naphtyl amino-2 sulfonique-1 suivant la méthode employée par Wahl et Basilios⁽²⁰⁾.

2. CONDENSATION DU CHLORAL SUR LE MAGNÉSIIEN. — Le magnésien du β -bromonaphtalène, préparé dans des conditions analogues aux précédentes, mais en employant le tétrahydrofuranne comme solvant à la place de l'éther, est transvasé dans une ampoule à brome et versé lentement dans un ballon contenant le chloral et le tétrahydrofuranne et refroidi extérieurement. Au cours de la réaction, la solution d'abord bleue devient noire. Après repos, on verse le sel de magnésium dans l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Une partie insoluble précipite sous forme de paillettes. C'est le β -dinaphtyl qui, recristallisé dans le benzène fond à 186° (lit. : 186°).

Après élimination de l'éther, le résidu est traité au cyclohexane (30 cm³), un produit précipite et cristallise sous forme de paillettes bleues. Après passage sur colonne d'alumine (éluant : benzène) et recristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient des paillettes blanches brillantes fondant à 182°. Sa composition centésimale correspond à celle d'une dinaphtylacétonaphtone. Il y aurait présence dans le produit brut d'un radical libre qui expliquerait la coloration bleue.

Après élimination du cyclohexane, par évaporation sous vide, on isole le β -naphtyl trichloro éthanol qui recristallisé dans l'éther de pétrole donne des aiguilles, F : 103°. Il est identique à celui obtenu par action du chloral sur le naphthalène. Le point de fusion mélangé ne présente aucune dépression.

⁽²⁰⁾ WAHL et BASILIOS, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 483 mémoires.

Bilan de la réaction. — En partant de 10,3 g de β - $\text{BrC}_{10}\text{H}_7$ on obtient :

3 g de β - C_{10}H_7 — CHOH — CCl_3 . Rdt : 20 p. 100.

1,5 g de β - C_{10}H_7 — C_{10}H_7 . Rdt : 10 p. 100.

Environ 2 p. 100 de produit. F : 182°.

Le résidu est formé de résines.

Anal. β - C_{10}H_7 — CHOH — CCl_3 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OCl}_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 38,7; C, 52,5; H, 3,28. — Tr. : Cl, 38,6; C, 52,54; H, 3,21.

β - C_{10}H_7 — C_{10}H_7 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}$) : Calc. p. 100 : C, 94,48; H : 5,51. — Tr. : C, 94,20; H : 5,7.

Produit, F : 182° : $\left(\text{C}_{10}\text{H}_7 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right) (\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O})$: Calc. p. 100 : C, 91; H, 5,91. — Tr. : C, 90,9; H, 5,3.

Masse moléculaire dans le benzène : $M : 409 \pm 21$.

Etude de quelques propriétés chimiques des naphtyl trichloro éthanols.

— Les réactions étant les mêmes pour les deux naphtyl carbinols, nous ne décrirons qu'un mode opératoire et nous donnerons les résultats obtenus dans les deux cas.

1. ÉTUDE DU β -NAPHTYL TRICHLORO ÉTHANOL. — a) *Hydrolyse.* — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 50 cm³ de lessive de potasse à 30 p. 100 et 5,5 g de β -naphtyl trichloro éthanol (2/100 de mole). Peu à peu le produit se dissout, la solution fonce. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans de l'eau et on extrait à l'éther. La partie aqueuse est ensuite acidifiée par ClH , un précipité blanc se forme, extrait à l'éther :

— la première partie, après élimination du solvant donne l'aldéhyde β -naphthoïque (VI). F : 64°. Oxime. F : 156°;

— la deuxième phase étherée contient l'acide β -naphtyl glycolique (V) qui cristallise après évaporation de l'éther. Recristallisé dans le benzène il fond à 158°. Rdt : 40 p. 100.

b) *Oxydation.* — On chauffe au bain-marie pendant 2,30 h, un mélange de 8,25 g de β -naphtyl trichloro éthanol (3/100 de mole), 5,36 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ et 30 cm³ de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, une huile visqueuse précipite, on l'extrait à l'éther.

Après élimination de l'éther, le résidu qui contient la cétone trichlorée est traité par de la potasse à 10 p. 100 (50 cm³) à ébullition pendant 30 minutes. Après refroidissement, on extrait à l'éther, puis on acidifie la solution par ClH , un précipité apparaît, on le filtre et on le lave soigneusement. Recristallisé dans l'acétone l'acide β -naphthoïque (VII) fond à 184°.

c) *Action du pentachlorure de phosphore.* — Dans un ballon contenant 4,16 g de PCl_5 (2/100 + excès) dans 10 cm^3 de benzène anhydre, on met 5,5 g de β -naphtyl trichloro éthanol (2/100 de mole) dissous dans 10 cm^3 de benzène anhydre. On chauffe au bain-marie pendant 1,30 h, on laisse refroidir puis on verse le contenu du ballon dans de l'eau. On extrait au benzène et on lave la solution benzénique jusqu'à neutralité.

Après élimination du solvant, on obtient des cristaux de β -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (XV) qui recristallisés dans l'éther de pétrole fondent à 77° ; Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48,4. — Tr. : Cl, 48,2.

2. ETUDE DE L' α -NAPHTYL TRICHLORO ÉTHANOL. — a) *Hydrolyse.* — Nous obtenons : 1. L'aldéhyde α -naphtoïque (XIII) oxime : 98° . 2. L'acide α -naphtyl glycolique (XII). F : 80° (acétone).

b) *Oxydation.* — Nous obtenons : L'acide α -naphtoïque (XI). F : 162° (alcool).

c) *Action du pentachlorure de phosphore.* — Nous obtenons : l' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (XIV). F : 71° (alcool) avec un rendement de 70 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48,4. — Tr. : Cl, 48,5.

d) *Déchlorhydratation de l' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthyl naphtalène.* — On chauffe à reflux pendant dix minutes 8 g d' α -(tétrachloro-1-2-2-2) éthylnaphtalène (2,5/100 de mole) et 2,6 g de cuivre actif (quantité nécessaire pour enlever 3Cl et donner Cl_2Cu + excès) dans 60 cm^3 de pyridine. Le mélange fonce rapidement et devient verdâtre. On laisse refroidir puis on abandonne le mélange à 0° jusqu'au lendemain. Il se forme de belles aiguilles vertes, correspondant au complexe chlorure cuivrique pyridine. On filtre, on lave ces cristaux à l'éther. L'addition d'éther dans le filtrat provoque une nouvelle précipitation de cristaux de complexe; on filtre à nouveau.

Après élimination de l'éther sous vide, on acidifie le filtrat par ClH à 50 p. 100, on extrait au benzène et on lave jusqu'à neutralité des eaux.

Après élimination du solvant, 4 g de cristaux blancs se déposent, solubles dans l'éthanol et l'éther.

L' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène (XVI), recristallisé dans l'éther de pétrole fond à 42° . La présence de la double liaison est mise en évidence par réaction au tétranitrométhane. Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 31,8; C, 64,63; H, 3,62. — Tr. : Cl, 32,1; C, 64,20; H, 3,69.

L' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène s'hydrogène sous pression pour donner l' α -éthyl naphtalène (XVII).

On chauffe à l'autoclave pendant 7 heures à 125°-130°, sous une pression de 80 kg d'hydrogène, 4 g d' α -naphtyl-1 dichloro-2-2 éthylène, 16 g de potasse et 2 cm³ de nickel de Raney, dans 150 cm³ d'alcool. Après refroidissement, on filtre la solution alcoolique, on lave le nickel avec de l'alcool, puis on élimine les 3/4 du solvant par distillation. Le résidu est versé dans l'eau, on extrait à l'éther, on lave la solution étherée jusqu'à neutralité. Après élimination de l'éther, on obtient une huile qui est purifiée par chromatographie (éluant : benzène). L' α éthyl-naphthalène est un liquide jaune qui donne un picrate. F : 98°5.

$$n_D^{20.2} = 1,608.$$

Anal. C₁₂H₁₂ : Calc. p. 100 : C, 92,38 ; H, 7,75. — Tr. : C, 92,14 ; H, 7,74.

Étude des dinaphtyl-1-1 dichloro-2-2 éthylènes. — 1. HYDROGÉNATION DE L' α -DINAPHTYL-1-1 DICHLORO-2-2 ÉTHYLÈNE. — On hydrogène, sous une pression de 180 kg et une température de 150° à l'autoclave pendant 10 heures, 5 g d' α -dinaphtyl 1-1 dichloro-2-2 éthylène avec 16 g de potasse et 3 cm³ de nickel actif dans 200 cm³ d'alcool à 95°. Après refroidissement, on filtre la solution alcoolique. On traite le résidu par de l'éthanol à ébullition et on filtre. Au refroidissement on obtient des aiguilles d' α -dinaphtyl éthane (VIII) fondant à 136°. Rdt : 80 p. 100.

Anal. (C₂₂H₁₈) : Calc. p. 100 : C, 93,6 ; H, 6,4. — Tr. : C, 93,7 ; H, 6,5.

2. HYDROGÉNATION DU β -DINAPHTYL-1-1 DICHLORO-2-2 ÉTHYLÈNE. — La même méthode est utilisée, mais le β dinaphtyl éthane obtenu passe dans la solution alcoolique lors de la filtration pour éliminer le nickel. On distille les trois quarts de l'alcool, le reste est versé dans l'eau, on extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther on obtient des cristaux que l'on recristallise dans l'éther de pétrole. Le β -dinaphtyl éthane (IX) fond à 95°.

Anal. (C₂₂H₁₈) : Calc. p. 100 : C, 93,6 ; H, 6,4. — Tr. : C, 93 ; H, 6,2.

3. SYNTHÈSE DE L' α -DINAPHTYL ÉTHANE. — On fait réagir le bromure d' α -naphtyl magnésium obtenu comme précédemment, sur l'acétate d'éthyle distillé sur P₂O₅ suivant le mode opératoire décrit par Masson⁽²¹⁾.

On ajoute au magnésien formé l'acétate d'éthyle dans de l'éther anhydre (1 mole d'acétate pour 2 moles de BrC₁₀H₇) en refroidissant par un bain de glace, il y a formation de deux couches. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie. On laisse reposer 2 heures puis on verse le tout

(21) MASSON, C. R. Acad. Sci., 1902, 135, 533.

dans de l'eau acidulée et on extrait à l'éther. Après élimination du solvant, on distille sous pression réduite. Sous 2 mm, nous obtenons à 260°-280° un liquide visqueux qui distille accompagné de fumées ; il cristallise rapidement et après dissolution dans l'éthanol à ébullition on obtient des aiguilles d' α -dinaphtyl-1-1 éthylène (X) fondant à 107° provenant de la déshydratation de l' α -dinaphtyl méthyl carbinol en cours de distillation. L' α -dinaphtyl éthylène, hydrogéné à température ambiante en présence de nickel de Raney dans l'éthanol, donne l' α -dinaphtyl éthane (VIII) fondant à 136°.

Le point de fusion mélangé des deux α -dinaphtyl éthanes ne présente aucune dépression.

CHAPITRE II

Étude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.

1. **Condensation du chloral sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium.** — La tétraline étant un bon solvant, nous avons été amenés à en utiliser un grand excès par rapport au chloral (5 moles pour 1 mole de chloral).

La condensation du chloral sur la tétraline se fait dans de bonnes conditions et donne, comme on le prévoyait, le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (XVIII) avec un rendement de 50 p. 100 par rapport au chloral. La fixation se fait uniquement en position -6 qui est la position la plus active du tétrahydronaphthalène. Ce carbinol fond à 77°.

Le chloral est mis en solution dans la tétraline et on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium à température ambiante. La grande dilution du mélange permet de limiter la formation du produit de duplication : le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane (XIX) qui ne dépasse pas 20 p. 100.

Nous avons vérifié la structure du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène par l'hydrolyse et l'oxydation.

a) *L'hydrolyse par la potasse aqueuse à 30 p. 100* nous a permis d'obtenir l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6 glycolique (XX), F : 129° avec un rendement de 60 p. 100, cet acide se dégrade partiellement en aldéhyde tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXI), liquide, décrit par

Braun ⁽²²⁾ comme provenant de l'oxydation du tétralyl-6 carbinol, et dont nous avons fait la dinitrophénylhydrazone.

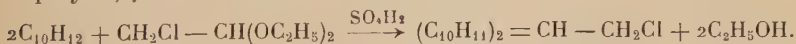
b) *L'oxydation par le mélange acétochromique* donne la cétone trichlorée correspondante qui par dégradation nous a permis d'obtenir l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXII), F : 150° obtenu également par Braun ⁽²²⁾ par oxydation de l'aldéhyde précédent.

c) *L'action du pentachlorure de phosphore* permet le remplacement par un chlore du groupement OH et donne l' α - β - β - β -tétrachloro-éthyl-6 tétrahydro-1-2-3-4 naphthalène (XXIII), F : 54°.

Le produit secondaire de la condensation du chloral sur la tétraline est, comme nous l'avons dit, le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane dont nous avons fait la synthèse. Nous avons fait réagir le chloral sur la tétraline en présence d'oléum à 10 p. 100, suivant la méthode employée par Miller, Willard et Léon ⁽²³⁾. Le *bis*-(tétralyl-6) β - β - β -trichloroéthane fond dans les deux cas à 114°. Nous l'avons déchlorhydraté par la potasse alcoolique à 30 p. 100 et nous avons eu comme les précédents auteurs le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -dichloroéthylène (XXIV). Ce dernier hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney a conduit au *bis*- α - α -(tétrahydro 1-2-3-4 naphtyl-6) éthane (XXV).

Nous avons cherché à réaliser la synthèse magnésienne du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène à partir de la β -bromotétraline. Ce produit, d'un accès difficile, a été obtenu par la réaction de Sandmeyer sur l'aminotétraline. L'aminotétraline ayant été préparée suivant la méthode de Jacquignon ⁽²⁴⁾, c'est à-dire en partant de l'acétyl-6 tétraline dont on fait l'oxime à laquelle on fait subir la transposition de Beckmann et que l'on coupe ensuite par l'acide chlorhydrique. La β -bromotétraline est peu stable et réagit mal sur le magnésium ; nous n'avons pas pu réaliser la synthèse envisagée.

II. — *Condensation du chloracétal diéthylique sur la tétraline.* — Le choracétal diéthylique se condense sur la tétraline en milieu acide, sous l'action d'un déshydratant, en donnant le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β -chloroéthane.



Le rendement de cette réaction reste faible malgré les différents agents utilisés, nous avons essayé successivement :

⁽²²⁾ V. BRAUN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 1708.

⁽²³⁾ Léonard E. MILLER, J. R. WILLARD et E. LÉON (Univ. of Dakota grounds forks), *Proc. N. Dakota Sci.*, 1952, 620, 5 ; *Chem. Abstr.*, **47**, 9313 f.

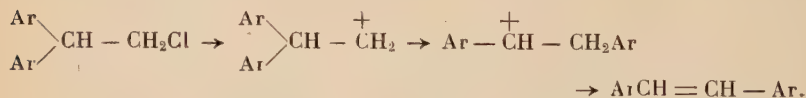
⁽²⁴⁾ Pierre JACQUIGNON, *Thèse d'Université Paris Sc.*, 1951.

- l'acide sulfurique et l'acide acétique (en égales quantités);
- l'acide sulfurique pur;
- l'acide sulfurique et l'acide phosphorique (1 : 1);
- le fluorure de bore en solution acétique ($F_3B, 2CH_3CO_2H$);
- le fluorure de bore gazeux;
- le fluorure de bore dans l'acide acétique (2/3) et l'acide sulfurique (1/3).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide sulfurique R. P. pour éviter la sulfonation du noyau, et avec le mélange fluorure de bore en solution acétique et acide sulfurique. Même dans ces deux cas, le rendement ne dépasse pas 20 p. 100.

Il nous a été impossible de séparer le *bis- α - α* -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -chloroéthane du reste de tétraline et de chloracétal autrement que par distillation sous pression réduite. Les *bis* arylchloroéthanes ont en général un chlore très mobile; sous l'action de la potasse alcoolique ou de la pyridine, ou par pyrolyse, ils perdent une molécule de ClH pour donner le dérivé éthylénique correspondant. Aussi au cours de la distillation, nous n'avons pas pu éviter le départ d'une molécule d'hydracide et cette perte de ClH a été accompagnée d'une transposition qui a donné naissance au *bis- α - β* -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène.

Ce phénomène pourrait s'expliquer par la formation d'un ion carbonium par départ du Cl ; il y aurait alors réarrangement de la molécule par migration d'un noyau donnant naissance à un second ion carbonium qui par perte d'un H^+ donnerait le *bis*-(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène :



Les *bis- α - β* -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes présentent une isomérisie *cis-trans* :



Les deux isomères ne se forment pas en général dans la même réaction.

Nous en avons obtenu un en utilisant comme agent de condensation l'acide sulfurique; il se présente sous forme d'aiguilles qui fondent à 131° (XXVI). L'autre se forme en prenant le mélange acide sulfurique, fluorure de bore dans l'acide acétique comme agent de condensation, on obtient alors des paillettes fondant à 92° (XXVII).

Il s'agit bien de stéréoisomères; en effet l'hydrogénation à froid, en

présence de nickel de Raney montre une absorption qui correspond à une mole d'H₂ par mole de produit et donne dans les deux cas le *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthane* (XXVIII), F : 95° décrit par Colonge et Rochas ⁽²⁵⁾ qui l'ont obtenu comme produit secondaire dans la condensation de l'oxyde d'éthylène sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium.

Les *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes* décolorent une solution chloroformique de brome. Nous n'avons cependant pas pu isoler les produits d'addition ; Dreyfuss ⁽⁶⁾ indique que dans le cas du vératrole, les dérivés bromés sont instables. Ils donnent au tétranitrométhane la réaction caractéristique des doubles liaisons.

Nous avons pu mettre en évidence leur structure symétrique en les coupant par ozonolyse : les deux *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes* nous ont donné l'acide (tétrahydro-1-2-3-4) naphthoïque-6 (XXII) déjà obtenu par dégradation de la cétone dérivant du (tétrahydro-1-2-3-4) (α -hydroxy β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène.

III. — *Condensation de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline.* — La condensation de l'aminoacétal diéthylique sur la tétraline se fait à froid, en milieu acétique et sous l'action de l'acide sulfurique, elle donne le *bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane* (XXIX). Il est nécessaire de laisser reposer la réaction pendant 10 jours à 0°, avant d'extraire au chloroforme, pour avoir un rendement de 30 p. 100. Le rendement plutôt faible est dû surtout à la distillation nécessaire pour obtenir l'amine, il y a alors formation de produits de duplication et de résines ; en effet nous obtenons :

a) *L'amine qui passe à 231° sous 2,5 mm* et qui se présente comme une huile très visqueuse, à fluorescence bleue et qui ne cristallise pas. Nous l'avons caractérisée par son chlorhydrate (F : 212°) et son picrate (F : 220°).

b) *Un deuxième produit résineux* passe au-dessus de 300°, il cristallise par addition d'éther ; il doit correspondre à un polymère de l'amine, nous n'avons pas pu en déterminer la structure exacte,

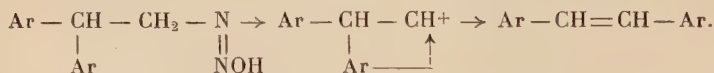
L'emploi de l'acide sulfurique du commerce provoque une sulfonation du noyau ; on obtient un produit soluble dans l'eau acidulée qui commence à se boursouffler sur le bloc maquette vers 200° et qui fond vers 330°. Il donne avec le chlorure de baryum, un sulfonate de baryum.

En faisant réagir l'anhydride acétique sur le *bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane*, nous avons obtenu le N-acétyl *bis- α - α -(tétra-*

(25) COLONGE et ROCHAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 827.

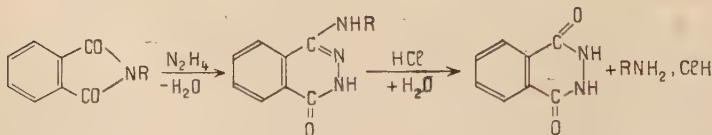
hydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane (XX). Nous avons préparé ce même dérivé par condensation du N-acétyl aminoacétal diéthylique sur la tétraline et les deux procédés nous ont donné le même produit (sublimation vers 270°). Nous avons essayé, sans résultats positifs, de cycliser ce dérivé acylé par action de l'oxychlorure de phosphore, à reflux dans du toluène sec, puis à reflux dans l'oxychlorure de phosphore pur, suivant la méthode de Pictet et Decker ⁽⁹⁾. Nous avons chaque fois récupéré le produit de départ.

Nous avons précisé la structure du *bis*- α - α (tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane en le transformant en *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène par désamination nitreuse. En effet Jeanne Lévy et Paul Gallais ⁽²⁶⁾ ont montré que la désamination nitreuse par l'acide nitreux des amines du type $(Ar)_2CH-CH_2NH_2$, donnait des composés à fonction éthylénique, au lieu des éthanols attendus, cette formation d'une double liaison étant accompagnée d'une transposition moléculaire semi-pinacolique. Il y a en effet formation du diazoïque instable, suivie d'une élimination d'azote et d'eau sur le même carbone avec migration consécutive du radical aromatique :

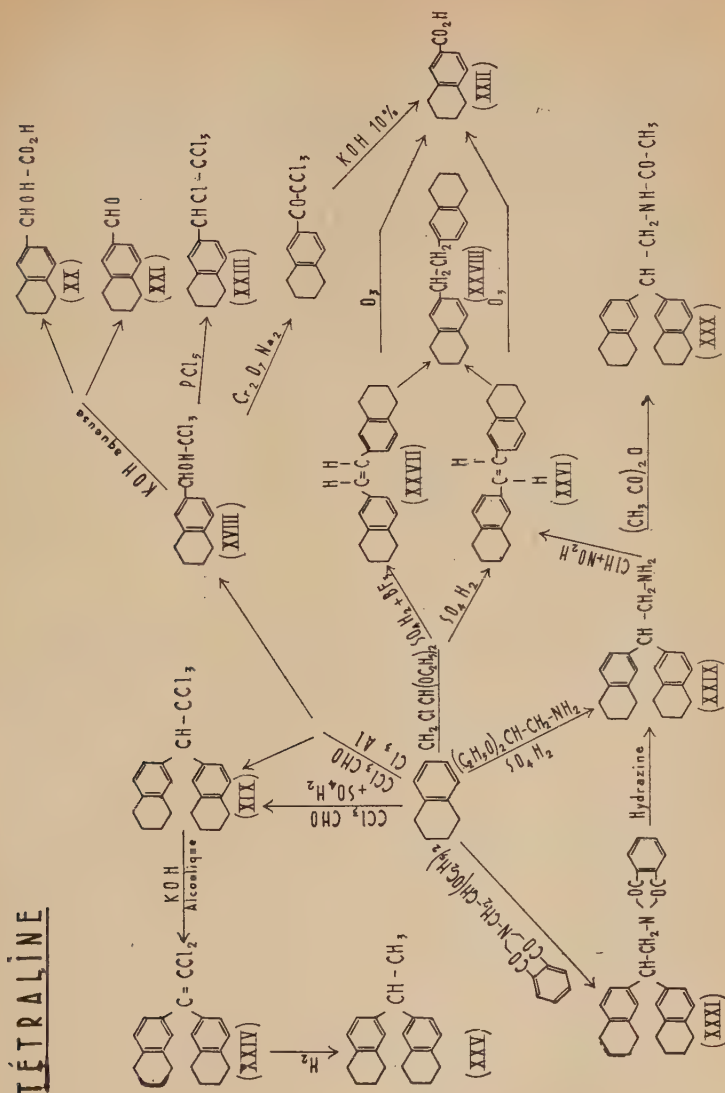


Ce phénomène est analogue à celui constaté dans la déchlorhydratation par pyrolyse du *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -chloroéthane; nous avons pu ainsi obtenir le *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène (XXVI), F : 131° .

Pour éviter une distillation et essayer d'améliorer le rendement de la réaction, nous avons condensé le phthalimidoacétal diéthylique sur la tétraline par action de l'acide sulfurique, nous avons obtenu, avec un rendement de 50 p. 100, le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -phthalimidoéthane (XXX), F : 138° . Ce dernier a ensuite été transformé par action de l'hydrazine en amine, suivant la réaction :



(26) M^{me} Jeanne LÉVY et Paul GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 862.



Partie expérimentale.

I. — *Condensation du chloral sur la tétraline en présence de chlorure d'aluminium et obtention du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β -tri-chloroéthyl)-6 naphthalène.* — Dans un ballon contenant 100 g de tétraline et 20 g de chloral anhydre (5 moles de $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ pour 1 mole de

CCl_3CHO), on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium (4 g). On agite mécaniquement à température ambiante pendant 1,30 h, un léger échauffement se produit, on laisse reposer ensuite 2 heures. On verse alors le mélange dans l'eau, on extrait à l'éther et on lave la solution éthérée après l'avoir neutralisée au bicarbonate de soude.

On élimine l'éther, puis la tétraline en excès ($\text{Eb}_{30\text{mm}}$: 107°). On distille le résidu sous pression réduite et on obtient :

a) 19 g d'une huile à fluorescence bleue. $\text{Eb}_{1,25\text{mm}}$: $166^\circ\text{--}167^\circ$.

b) 9 g d'une huile plus visqueuse, jaune. $\text{Eb}_{1,75\text{mm}}$: 230° .

La fraction (a) est le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (XVIII). Il cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 77° . Rdt : 52 p. 100 par rapport au chloral.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OCl}_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 38,13; C, 51,56; H, 4,70. — Tr. : Cl, 38; C, 51,7; H, 4,68.

La fraction (b) est le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β - β -trichloroéthane (XIX). F : 114° (dans l'éther de pétrole). Rdt : 26 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 27,07; C, 67,23; H, 5,90. — Tr. : Cl, 27,3; C, 67; H, 6,2.

II. — *Étude de quelques propriétés chimiques du tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène.* — 1. *Hydrolyse.* — On chauffe à reflux 5,6 g de tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène dans 50 cm^3 d'une solution aqueuse de potasse à 30 p. 100. Peu à peu le produit se dissout, le mélange brunit. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau et on extrait une première fois à l'éther. La phase aqueuse est ensuite acidifiée par ClH , un produit visqueux précipite que l'on extrait à l'éther.

a) La première phase éthérée, après élimination du solvant, laisse un liquide : l'aldéhyde-tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXI). Rdt : 30 p. 100.

Dinitro-phénylhydrazone. F : 268° .

Anal. ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$) : Calc. p. 100 : C, 60; H, 4,74. — Tr. : C, 59,2; H, 4,85.

b) La deuxième partie donne des cristaux blancs, solubles dans les alcalis, qui purifiés par recristallisation dans le benzène fondent à 129° . L'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6 glycolique (XX) s'obtient avec un rendement de 60 p. 100.

Anal. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$) : Calc. p. 100 : C, 69,96; H, 6,85. — Tr. : C, 69,56; H, 7.

2. *Oxydation.* — L'oxydation réalisée dans les mêmes conditions que dans le cas des naphtyl trichloroéthanol donne après dégradation de la cétone trichlorée non isolée, dégradation qui a lieu par action de

la potasse à 10 p. 100, l'acide tétrahydro-1-2-3-4 naphthoïque-6 (XXII).
F : 156° : $C_{10}H_{11}CO_2H$.

3. *Action du pentachlorure de phosphore.* — Comme pour les naphtyl trichloroéthanol, on dissout le tétrahydro-1-2-3-4 (α -hydroxy β - β -trichloroéthyl)-6 naphthalène (5,6 g, 2/100 de mole), dans 10 cm³ de benzène sec et on ajoute la solution à 4,16 g de PCl_5 (2/100 + excès) dans 10 cm³ de benzène sec. On chauffe à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on extrait au benzène et on neutralise par le bicarbonate. Après élimination du benzène, l' α - β - β -tétrachloroéthyl-6 (tétrahydro-1-2-3-4) naphthalène (XXIII) cristallise ; purifié dans l'éther de pétrole, il fond à 54°.

Anal. ($C_{12}H_{12}Cl_4$) : Calc. p. 100 : Cl, 48. — Tr. : Cl, 47,9.

III. — *Condensation du chloral sur la tétraline en présence d'acide sulfurique et obtention du bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -trichloroéthane.* — Dans un ballon contenant 100 g de tétraline et 30 g de chloral on ajoute peu à peu 50 cm³ d'oléum à 10 p. 100. L'addition dure environ 2 heures et se fait à température ambiante. Le contenu du ballon se prend peu à peu en masse. On verse ensuite le tout dans l'eau, le produit, d'abord visqueux, durcit rapidement, on le lave à l'eau jusqu'à neutralité, puis on l'abandonne sous alcool pendant 2 jours. Après ce temps, une poudre jaunâtre se forme, on la filtre, l'essore et on la recristallise dans l'éther de pétrole. Le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -trichloroéthane fond à 114°.

Anal. ($C_{22}H_{23}Cl_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 27,07 ; C, 67,23 ; H, 5,90. — Tr. : Cl, 26,5 ; C, 67 ; H, 6,36.

DÉCHLORHYDRATATION DU bis- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β - β -TRICHLOROÉTHANE. — On chauffe à reflux, pendant 36 heures, un mélange de 5,2 g de bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -trichloroéthane, 10 g de potasse et 50 cm³ d'alcool. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, on extrait à l'éther. Après élimination du solvant, le résidu cristallise. Purifié dans l'alcool, le bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) β - β -dichloroéthylène (XXIV) fond à 112°.

Anal. ($C_{22}H_{22}Cl_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 19,86 ; C, 74,01 ; H, 6,21. — Tr. : Cl, 20 ; C, 73,7 ; H, 6,23.

HYDROGÉNATION DU bis- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β - β -DICHLOROÉTHYLÈNE. — On dissout 1,1 g de ditétralyl dichloroéthylène dans 50 cm³ d'alcool, on ajoute 3 g de potasse et 1 cm³ de nickel de Raney. On hydrogène sous pression, à l'autoclave, pendant 4 heures (P : 50 kg ; θ : 90°-95°). Après refroidissement, on filtre pour éliminer le nickel, puis on élimine par distillation les trois quarts de l'alcool. Le

résidu est versé dans l'eau, puis on extrait à l'éther et on lave jusqu'à neutralité. Après évaporation de l'éther, on obtient un liquide visqueux, on le purifie par chromatographie (éluant : benzène).

n : 1,592. C'est le *bis- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6)éthane*(XXV).

Anal. ($C_{22}H_{26}$) : Calc. p. 100 : C, 91,11; H, 9,04. — Tr. : C, 90,27; H, 8,70.

IV. — Condensation du chloracétal diéthylique sur la tétraline. —

A) PRÉPARATION DU *bis- α - β -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) ÉTHYLÈNE*. F : 131° (XXVI), $C_{10}H_{11}CH=CH-C_{10}H_{11}$. — Dans un ballon refroidi extérieurement par un bain de glace et de sel et contenant un mélange de 50 cm³ d'acide acétique glacial, 26,5 g de tétraline (2/10 de mole) et 30,5 g de chloracétal diéthylique fraîchement distillé (plus du double de la quantité théorique), on fait tomber très lentement 150 cm³ d'acide sulfurique pur, en maintenant la température entre 0° et 5°. L'addition dure environ 3 heures. On abandonne ensuite le tout jusqu'au lendemain à température ambiante. On verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée, une huile se forme, on l'épuise à l'éther, on lave la solution étherée au bicarbonate puis à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium. Après élimination de l'éther, on distille sous vide.

Sous une pression de 25 mm, on recueille :

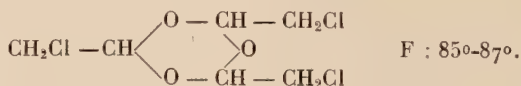
1. Entre 86° et 100°, un mélange de tétraline et de chloracétal (environ la moitié de la quantité initiale).

2. Vers 130°, 2 g d'une huile jaunâtre.

3. Au-dessus de 260°, une huile qui cristallise rapidement. Elle distille accompagnée de vapeurs de ClH , on en recueille 5 g.

Le reste carbonise dans le ballon.

L'huile constituant la fraction (2) cristallise sous forme d'aiguilles dans l'éther de pétrole. F : 85°. L'analyse montre qu'il s'agirait d'un trimère du chloracétaldéhyde ⁽²⁷⁾ provenant d'une polymérisation du chloracétal sous l'action de l'acide sulfurique :



Anal. ($C_6H_9O_3Cl_3$) : Calc. p. 100 : Cl, 45,5; C, 30,7; H, 3,8. — Tr. : Cl, 45,5, C, 30,6; H, 3,95.

La fraction (3), recristallisée dans l'acide acétique, donne des aiguilles jaunâtres de *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène* (XXVI). F : 131°.

Anal. ($C_{22}H_{24}$) : Calc. p. 100 : C, 91,74; H, 8,40. — Tr. : C, 91,5; H, 8,4.

Masse moléculaire : M : 282 ± 8 (cryoscopie dans le benzène).

⁽²⁷⁾ NATTERER, *Monatsh. Chem.*, 1882, 3, 446.

B) PRÉPARATION DU *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène*. F : 92° (XXVII). — En utilisant, comme agent de condensation, le mélange 2/3 F₃B, 2CH₃CO₂H et 1/3 de SO₄H₂ pur, on obtient, passant au-dessus de 260° sous 25 mm, une huile visqueuse qui cristallise dans l'acide acétique sous forme de paillettes. F : 92°. Quantité obtenue : 4,5 g. L'analyse montre qu'il s'agit d'un isomère du composé précédent.

Anal. (C₂₂H₂₄) : Calc. p. 100 : C, 91,74 ; H, 8,40. — Tr. : C, 91,60 ; H, 8,60.

Hydrogénation des bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes. — On met dans un ballon, relié à une fiole jaugée contenant de l'hydrogène, 1 g de l'un ou de l'autre des deux *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylènes*, 50 cm³ d'alcool absolu et 2 cm² de nickel de Raney. On agite pendant tout le temps de l'absorption qui est très rapide. En 40 minutes, le volume absorbé atteint 95 cm³ (th : 80 cm³). On filtre alors l'alcool, le produit obtenu étant insoluble, on le dissout dans du benzène. Après élimination du solvant le *bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthane* cristallise en belles paillettes brillantes. F : 95°. Rdt : 90 o/o (XXVIII).

Ozonolyse des bis- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl 6) éthylènes. — On fait passer un courant d'ozone dans un tube contenant 0,7 g de *bis-tétralyl éthylène* dissous dans 10 cm³ de chloroforme, on refroidit extérieurement par de la glace. Au bout de 6 heures on arrête la réaction, on verse dans l'eau pour détruire l'ozonide formé. On neutralise de manière à faire passer l'acide en solution par addition de bicarbonate. On décante et on acidifie par ClH la partie aqueuse : l'acide (tétrahydro-1-2-3-4) naphthoïque-6 précipite. F : 149°-150° (XXIX). Rdt : 70 p. 100.

V. — *Condensation de l'aminocétal diéthylique sur la tétraline*. — Dans un ballon contenant 26 g de tétraline (2/10 de mole), 13,3 g d'aminocétal diéthylique distillé (1/10 de mole) dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable, et refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel, on ajoute lentement 100 cm³ d'acide sulfurique concentré et pur. La température est maintenue aux environs de 5° pendant la durée de la réaction. L'addition se fait en 2 heures, on agite encore 1 heure puis on abandonne le mélange à 0° pendant 10 jours.

On verse ensuite le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'ammoniaque, un produit visqueux précipite, on l'extrait au chloroforme, on lave à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium.

Après élimination du solvant, on distille sous une pression de 2,5 mm et on obtient :

a) 10 g d'une huile visqueuse, blanche à fluorescence bleue qui distille à 231° ;

b) 6 g d'un produit résineux, qui passe au dessus de 300°, accompagné de fumées.

Le reste se décompose.

La première partie est constituée du *bis* α - α (tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane (XXIX) (Rdt : 30 p. 100), soluble dans les solvants usuels. Cette amine donne un picrate (dans l'alcool), F : 220° et un chlorhydrate (par dissolution dans du benzène sec et passage d'un courant de ClH gazeux), F : 212°, qui commence à se sublimer vers 200°.

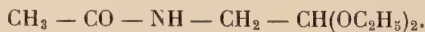
Anal. Picrate ($C_{28}H_{30}O_7N_4$) : Calc. p. 100 : C, 63 ; H, 5,7. — Tr. : C, 63,20 ; H, 5,9.

Chlorhydrate ($C_{22}H_{18}NCl$) : Calc. p. 100 : Cl, 10,4 ; C, 77,2 ; H, 8,2 ; N, 4,1. — Tr. p. 100 : Cl, 10,9 ; C, 77,3 ; H, 8,35 ; N, 4,6.

La deuxième partie cristallise par addition d'éther après dissolution dans le benzène à ébullition, on obtient au refroidissement des aiguilles, F : 215°, dont nous n'avons pas pu déterminer la formule. Il doit s'agir d'un polymère de l'amine.

DÉRIVÉ N-ACYLÉ DU *bis*- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β -AMINOÉTHANE (XXX). — On chauffe à reflux pendant 4 heures, un mélange équimoléculaire d'amine et d'anhydride acétique (1,8 g d'amine et 0,6 g d'anhydride acétique) dans 50 cm³ d'acide acétique. On laisse ensuite reposer 2 heures, puis on distille sous pression réduite pour éliminer une partie de l'acide acétique. Un solide blanc précipite ; recristallisé dans l'alcool il donne des aiguilles de N-acétyl *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane qui se subliment vers 270°.

PRÉPARATION DU N-ACÉTYL *bis*- α - α -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) β -AMINOÉTHANE A PARTIR DU N-ACÉTYL AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE. — L'acétyl aminoacétal a été obtenu par action de l'anhydride acétique (2 moles) sur un mélange d'amine (1 mole) et d'eau, en refroidissant le ballon par un bain de glace. Après repos d'une nuit à 0°, on neutralise la solution par de l'ammoniaque glacée et on distille. On obtient un liquide Eb₂₀ : 145°-146° de formule :



CONDENSATION SUR LA TÉTRALINE. — Dans un ballon contenant 6,8 g de tétraline (5/100 de mole) et 4,5 g d'acétyl aminoacétal (2,5/100 de mole) dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute lentement 25 cm³ d'acide sulfurique concentré pur, en refroidissant le ballon par un mélange de glace et de sel de façon à maintenir la température aux environs de 0°. L'addition dure 1 heure, on agite encore pendant 3 heures, puis on abandonne le mélange à 0° pendant 4 jours. On verse ensuite le contenu du ballon dans de l'eau glacée, on neutralise à

l'ammoniaque, on extrait le produit visqueux formé au chloroforme qu'on lave et sèche. Après élimination du chloroforme, le résidu est additionné d'éthanol, un produit blanc, cristallisé, précipite. Recristallisé dans l'alcool, le N-acétyl *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -aminoéthane se sublime vers 270° (pas de dépression dans le point de fusion mélangé).

DÉSAMINATION NITREUSE, OBTENTION DU *bis*- α - β -(TÉTRAHYDRO-1-2-3-4 NAPHTYL-6) ÉTHYLÈNE (XXVI). — On dissout le chlorhydrate (0,35 g) dans un mélange d'eau et d'acide acétique et on ajoute, à froid, 0,07 g de nitrite de soude dissous dans très peu d'eau. On chauffe alors au bain-marie pendant 1 heure, puis on laisse refroidir. On verse ensuite le tout dans l'eau, une huile visqueuse surnage, on l'extrait à l'éther. On lave l'éther avec de la soude diluée et on sèche. Après évaporation de l'éther, il reste un produit visqueux. Purifié par chromatographie (éluant : benzène) il donne des aiguilles de *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) éthylène, F : 131°.

VI. — *Condensation du phtalimidoacétal diéthylique sur la tétraline*. — Le phtalimidoacétal diéthylique a été obtenu par condensation de l'anhydride phtalique sur l'aminoacétal (mole à mole) dans du toluène sec, suivant la méthode signalée par M. Mansouri⁽⁸⁾, F : 75°.

CONDENSATION SUR LA TÉTRALINE. — Dans un ballon contenant 26,4 g de tétraline (2/10 de mole), 26,2 g de phtalimidoacétal (1/10 de mole) dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable, on introduit lentement 100 cm³ d'acide sulfurique en 2 heures, en refroidissant par un bain de glace et de sel. On agite encore pendant 1 heure, puis on laisse le tout pendant 4 jours à 0°. On obtient deux couches distinctes. Le mélange est alors versé dans de l'eau glacée et neutralisé par de l'ammoniaque. Un produit précipite, on le filtre, on le lave jusqu'à neutralité et on le sèche. Recristallisé dans l'acide acétique il donne 26 g de *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl-6) β -phtalimidoéthane (XXXI), F : 138°. Rdt : 50 p. 100 ($C_{10}H_{11}$)₂—CH—CH₂—N—(CO)₂C₆H₄.

Anal. (C₃₀H₂₉NO₂) : Calc. p. 100 : C, 82,5; H, 6,65; N, 3,22. — Tr. : C, 81,6; H, 6,85; N, 3,28.

ACTION DE L'HYDRAZINE, PASSAGE A L'AMINE (XXIX). — Le *bis*- α - α -(tétrahydro-1-2-3-4 naphthyl 6) β -phtalimidoéthane est traité à ébullition par de l'hydrazine hydratée à 98 p. 100. On chauffe à reflux 9 g de produit, 150 cm³ d'alcool éthylique et 5 g d'hydrazine à 98 p. 100 pendant 3 heures. On laisse ensuite au repos pendant 1 nuit. On élimine ensuite l'excès d'alcool et on reprend par l'acide chlorhydrique dilué. On filtre ensuite le phtalylhydrazide formé. On neutralise le filtrat par de l'ammoniaque pour libérer l'amine, on obtient une huile

visqueuse que l'on extrait au benzène. On sèche la solution benzénique puis on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate précipite, F : 212°.

CHAPITRE III

Étude de la condensation du chloral, du chloracétal diéthylique et de l'aminoacétal diéthylique sur l' α -méthoxy naphthalène.

L' α -méthoxy naphthalène est une matière première intéressante pour de nombreuses synthèses. Le noyau naphthalénique est activé par la présence du groupe négatif —OCH_3 et la position du carbone actif, en 4 par rapport au méthoxy, n'est pas gênée par celui-ci.

I. — *Condensation du chloral sur l' α -méthoxy naphthalène en présence de chlorure d'aluminium.* — Le méthoxy-1 naphthalène se condense facilement sur le chloral en présence de chlorure d'aluminium. En opérant sans solvant, à 10° on obtient comme produit principal le méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène (XXXII). F : 167° avec un rendement de 65 p. 100.

En effectuant la condensation dans le cyclohexane, il y a formation du produit de duplication, le *bis* α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β -trichloroéthane (XXXVII), F : 257°, avec un rendement de 70 p. 100. Cette différence de résultats peut s'expliquer par le fait que le carbinol formé, insoluble dans le mélange méthoxy-1 naphthalène, chloral, précipite et est éliminé de la réaction au fur et à mesure de sa formation.

Pour vérifier la structure du méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène, nous avons réalisé sa synthèse en condensant le chloral sur le magnésien du bromo-4 méthoxy-1 naphthalène. Nous avons opéré dans le tétrahydrofurane, préférable à l'éther dans ce cas car il diminue notablement la quantité de *bis* α - α -(méthoxy-4) naphtyl qui se forme et qui est ainsi réduite à 2 p. 100 au lieu de 10 p. 100. On obtient le carbinol trichloré avec un rendement de 50 p. 100.

Nous l'avons, d'autre part, hydrolysé par la potasse aqueuse (30 p. 100) et nous avons obtenu uniquement l'aldéhyde méthoxy-1 naphthoïque-4 (XXXIII) avec un rendement de 60 p. 100; cet aldéhyde fond à 34°; il avait été déjà obtenu par Gattermann⁽²⁸⁾ par méthylation de l'hydroxy-4 naphthaldéhyde (F : 34°). Nous n'avons pas pu isoler l'acide

(28) GATTERMANN, *Ann. Chem.*, **357**, 365.

alcool qui doit se scinder dès sa formation, même en employant des agents plus doux comme le carbonate de sodium.

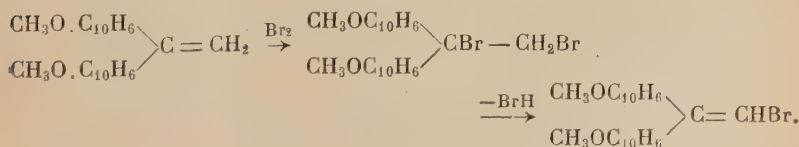
L'action du pentachlorure de phosphore transforme l'alcool en méthoxy-1 (α - β - β -tétrachloro) éthyl-4 naphthalène (XXXIV), F : 135° qui, traité par le mélange pyridine-cuivre, donne l' α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β - β -dichloroéthylène (XXXV), F : 59°, avec un rendement de 60 p. 100. Ce dernier hydrogéné sous pression en présence de nickel de Raney s'est transformé en méthoxy-1 éthyl-4 naphthalène (XXXVI), liquide, dont nous avons fait le picrate, F : 112°.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β - β -trichloroéthane (XXXVII) est signalé dans la littérature. Miller, Willard et Léon ⁽²³⁾ déclarent l'avoir obtenu mais ne donnent ni préparation précise, ni caractéristiques, ils indiquent simplement l'avoir obtenu à partir du chloral et du méthoxy-1 naphthalène. Par déchlorhydratation du *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β - β -trichloroéthane, par action de la potasse alcoolique 30 p. 100 à reflux pendant 36 heures, nous avons obtenu avec un rendement de 65 p. 100 le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β - β -dichloroéthylène (XXXVIII), F : 180°, qui hydrogéné à chaud, sous pression, en présence de nickel de Raney s'est transformé en *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) éthane (XXXIX), F : 86°.

II. — Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène. — Le chloracétal diéthylique se condense à froid sur le méthoxy-1 naphthalène, en solution dans l'acide acétique et sous l'action d'un mélange d'acide sulfurique pur et d'acide acétique, pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β -chloroéthane (XL), F : 153°, avec un rendement de 70 p. 100. L'emploi de l'acide sulfurique non dilué conduit à des polymères insolubles.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β -chloroéthane possède un chlore mobile, nous avons pu enlever une molécule d'acide chlorhydrique de deux manières et obtenir les *bis*-(méthoxy-1 naphthyl-4) éthylènes correspondants.

L'action de la potasse alcoolique à 30 p. 100, à reflux, nous a conduits au *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) éthylène (XLI), F : 141°-142° ; ce produit décolore une solution chloroformique de brome et fixe la quantité correspondante à deux bromes sur la double liaison, mais perd ensuite 1 molécule de BrH pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphthyl-4) β -bromoéthylène, F : 160°, lui-même peu stable :



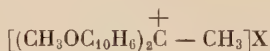
Ce phénomène a été signalé par Dreyfuss⁽⁵⁾ à propos du *bis*-vératryl éthylène asymétrique.

Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène s'hydrogène à froid en présence de nickel de Raney pour donner le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XXXIX), F : 86° déjà obtenu précédemment par hydrogénation du *bis* α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β dichloroéthylène.

D'autre part, il se coupe par oxydation acétochromique en *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (LXII), F : 143° (lit. : 142°), obtenue par Gina⁽²⁹⁾ à partir du chlorure d'oxalyle et du méthoxy-1 naphthalène par action du chlorure d'aluminium. Elle nous a permis de vérifier la structure du dérivé éthylénique.

L'action de la pyridine nous a donné le *bis*- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII), F : 221°, suivant le processus déjà décrit à propos du *bis*- α - β -(tétrahydro-1-2-3-4 naphtyl-6) éthylène; la réaction ne nous donne qu'un des deux stéréoisomères. Il s'hydrogène en *bis*- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XLIV), F : 154°, et par ozonolyse en solution chloroformique se coupe en acide méthoxy-1 naphtoïque-4 (XLV), F : 230°, déjà obtenu par Gattermann⁽³⁰⁾ par oxydation de l'aldéhyde correspondant (F : 230°-232°), montrant ainsi la symétrie de la molécule.

Les *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylènes présentent une halochromie dans l'acide sulfurique; la coloration de la solution sulfurique peut être expliquée par la formation d'un ion carbonium :



qu'il n'est pas possible d'isoler.

CONDENSATION DE L'AMINOACÉTAL DIÉTHYLIQUE SUR LE MÉTHOXY-1 NAPHTALÈNE. — La condensation de l'aminocétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène, en milieu acétique sous l'action d'un mélange d'égal volume d'acide sulfurique et d'acide acétique, nous a permis d'obtenir le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane (XLVI), F : 129°. Cette amine donne un chlorhydrate, F : 262° et un picrate, F : 266°, tous deux dans l'acide acétique.

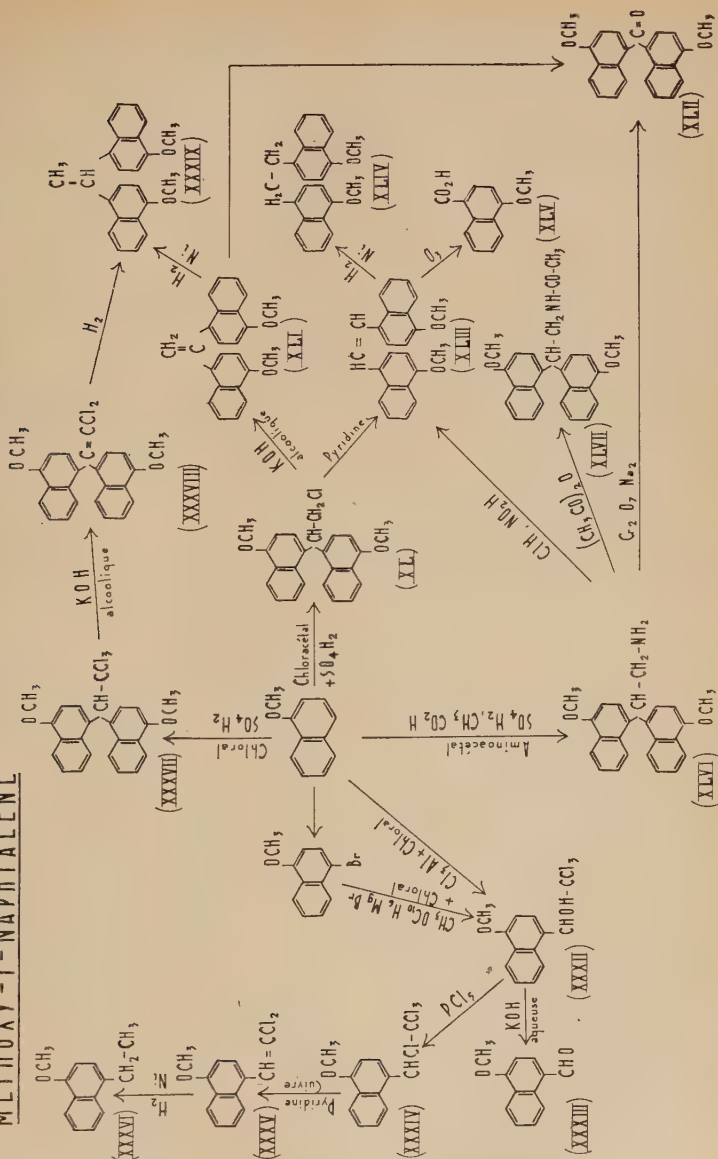
Le *bis* α - α (méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane conduit par condensation avec l'anhydride acétique au N-acétyl *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane (XLVII), F : 236°. Ce dérivé N-acylé cristallise d'abord avec une molécule d'acide acétique, il fond dans ce cas à 160°, se solidifie ensuite pour fondre alors à 236°.

En vue de le cycliser, nous avons essayé sur le N-acétyl *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane l'action de plusieurs agents

(29) GINA, Gazz. Chim. Ital., 1917, 47, 1, 54.

(30) GATTERMANN et HESS, Ann. Chem., 1888, 244, 61, 72.

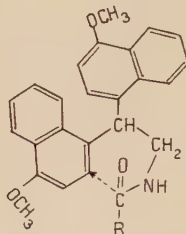
MÉTHOXY-1-NAPHTALÈNE



déshydratants (dérivés du phosphore pentavalent : P_2O_5 , PCl_5 , POCl_3) sans aucun résultat.

Cet insuccès est explicable par le fait que dans le noyau du

méthoxy-1 naphtalène, le substituant négatif — OCH₃ doit inhiber fortement la mobilité de l'hydrogène situé en méta et empêcher ainsi la réaction de cyclisation.



La désamination nitreuse nous a conduits, comme on pouvait le prévoir, au *bis*- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII) déjà obtenu par déchlorhydratation du *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane, F : 221°, et l'oxydation acétochromique, à la *bis*-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (XLII) obtenue aussi précédemment.

Ces deux dérivés nous ont permis de déterminer la structure du *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane.

Partie expérimentale.

1. — Condensation du chloral sur le méthoxy-1 naphthalène. —

1. CONDENSATION EN PRÉSENCE DE CHLORURE D'ALUMINIUM ET OBTENTION DU MÉTHOXY-1 (α -HYDROXY β - β - β -TRICHLOROÉTHYL)-4 NAPHTALÈNE (XXXII). — Dans un ballon contenant 12 g de méthoxy-1 naphthalène et 8 g de chloral (1,5 mole de carbure pour 1 mole d'aldéhyde), on ajoute peu à peu 1 g de chlorure d'aluminium en maintenant la température à 10° par un bain d'eau glacée. L'addition dure 1 heure, la fin de la réaction est marquée par une prise en masse dans le ballon. On verse alors le tout dans l'eau et on extrait au chloroforme; la solution chloroformique, bleue, est lavée et séchée. Après élimination du solvant, le résidu cristallise; on le dissout dans le benzène à chaud et au refroidissement, on obtient 11 g de méthoxy-1-(α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène qui fond à 168°. Rdt : 65 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁O₂Cl₃) : Tr. p. 100 : Cl, 35,3 ; C, 51,2 ; H, 3,81. — Calc. : Cl, 34,88 ; C, 51,19 ; H, 3,64.

2. CONDENSATION DU CHLORAL SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-4 MÉTHOXY-1 NAPHTALÈNE. — a) *Préparation du bromo-4 méthoxy-1 naphthalène.* — Suivant la méthode employée par M. et Mme Tréfouël⁽³¹⁾, on chauffe

(31) M. et M^{me} TRÉFOUËL, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 454.

20,4 g de méthoxy-1 naphthalène en solution dans 165 g d'acide acétique cristallisable avec 8 cm³ de brome dans 33 cm³ d'acide acétique. La température est maintenue à 80° pendant 1 heure ; un violent dégagement d'acide bromhydrique se produit. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant 2 heures. Puis on verse la solution dans l'eau, une huile se dépose, on l'extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, on distille sous 25 mm, 21 g de bromo-4 méthoxy-1 naphthalène passent à 195°-196°. Rdt : 70 p. 100.

b) *Préparation du magnésien*. — On met dans un ballon 2,6 g de magnésium (1/10 de mole + excès) que l'on recouvre de tétrahydrofurane anhydre et on fait tomber, goutte à goutte, 23,7 g de bromo-4 méthoxy-1 naphthalène en solution dans un égal volume de tétrahydrofurane. La réaction est amorcée par 1 goutte de brome. La solution devient bleue à la fin de la réaction.

c) *Condensation avec le chloral*. — Le contenu du ballon est ensuite transvasé dans une ampoule à brome et on l'ajoute peu à peu à une solution de 15 g de chloral (1/10 de mole) dans 50 cm³ de tétrahydrofurane. Le ballon est refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel ; on agite mécaniquement pendant 2 heures. On laisse ensuite le mélange reposer pendant 2,30 h, on a alors deux couches. On verse le tout dans de l'eau glacée acidulée, un produit visqueux précipite, on l'extrait au chloroforme, on neutralise et on sèche au sulfate de soude. Après distillation du solvant, le résidu est additionné de méthanol de manière à éliminer l' α di(méthoxy-4) naphthyl qui se forme en faibles proportions, il précipite sous forme de paillettes, F : 251° (lit. : 251°). On chasse ensuite le méthanol, le résidu est dissous à chaud dans le benzène ; par refroidissement on obtient 15 g de cristaux blancs, F : 167°-168°, correspondant au méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-4 naphthalène préparé précédemment (point de fusion du mélange : 167°). Rdt : 50 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁O₂Cl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 34,88 ; C, 51,19 ; H, 3,64. — Tr. : Cl, 35 ; C, 51,1 ; H, 3,9.

3. ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MÉTHOXY-1 (α -HYDROXY β - β - β -TRICHLOROÉTHYL)-4 NAPHTALÈNE. — a) *Hydrolyse*. — On chauffe à reflux 6,1 g de carbinol trichloré dans 50 cm³ de potasse aqueuse à 30 p. 100 pendant 2 heures. Après refroidissement, on extrait à l'éther, on lave et on sèche. Après élimination du solvant on obtient l'aldéhyde méthoxy-1 naphthoïque-4 avec un rendement de 60 p. 100, F : 34°. Oxime 108° (lit. : 107°-108°) (XXXIII).

Anal. (C₁₂H₁₁NO₂) : Calc. p. 100 : C, 71,7 ; H, 5,52. — Tr. : C, 71,6. H, 5,8.

b) *Action du pentachlorure de phosphore.* — On traite à ébullition pendant 30 minutes 6,1 g de méthoxy-1 (α -hydroxy β - β - β -trichloro-éthyl)-4 naphthalène (2/100 de mole) dans 15 cm³ de benzène sec par 5 g de PCl₅ dans 15 cm³ de benzène sec. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, des cristaux se déposent. Recristallisé dans l'alcool, le méthoxy-1 (α β - β - β -tétrachloro) éthyl 4 naphthalène (XXXIV) fond à 135°. Quantité obtenue 4,5 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₀Cl₄O) : Calc. p. 100 : Cl, 43,77. — Tr. : Cl, 43,50.

c) *Déchlorhydratation du méthoxy-1 (α - β - β - β -tétrachloro) éthyl-4 naphthalène.* — On chauffe à reflux, pendant 10 minutes, 7 g de méthoxy-1 (α - β - β - β -tétrachloro) éthyl-4 naphthalène, 2,5 g de cuivre et 100 cm³ de pyridine. Après refroidissement, on laisse le mélange à 0° pendant une nuit. On filtre le lendemain pour éliminer les cristaux de complexe Cl₂Cu-pyridine qui se sont formés. Après acidification du filtrat par l'acide chlorhydrique, on extrait au benzène et on lave jusqu'à neutralité. Après élimination du solvant, le résidu cristallise en parallélipèdes, solubles dans la plupart des solvants. Après purification par chromatographie (éluant : benzène) on obtient 3,4 g d' α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène, F : 59° (XXXV) qui ne fixe pas le brome mais donne la réaction des doubles liaisons au tétranitro méthane.

Anal. (C₁₃H₁₁Cl₂O) : Calc. p. 100 : Cl, 28,03; C, 61,71; H, 3,98. — Tr. : Cl, 27,9; C, 62,00; H, 4.

d) *Hydrogénation du méthoxy-1 naphtyl-4 β - β -dichloroéthylène.* — L'hydrogénation se fait sous pression (P : 50 kg, θ : 85°-90°). On traite pendant 3 heures 1 g de produit dans 50 cm³ d'alcool et 4 g de potasse, le tout en présence de 2 cm³ de nickel de Raney. Après refroidissement, on filtre l'alcool, pour éliminer le nickel, et on élimine le solvant. On verse ensuite dans l'eau et on extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther, on purifie le résidu par chromatographie (éluant : benzène). Le méthoxy-1 éthyl-4 naphthalène (XXXVI) est un liquide jaune.

$n_D^{20} = 1,606$. Picrate, F : 112°.

Anal. (C₁₃H₁₄O) : Calc. p. 100 : C, 83,87; H, 7,53. — Tr. : C, 83,94; H, 7,59.

4. CONDENSATION EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM DANS LE CYCLO-HEXANE ET OBTENTION DU *bis*-2- α -(MÉTHOXY-1 NAPHTYL-4) β - β - β -TRICHLORO-ÉTHANE (XXXVII). — On introduit peu à peu 1,5 g de chlorure d'aluminium sublimé dans un mélange de 15,8 g de méthoxy-1 naphthalène (1/10 de mole), de 14,7 g de chloral anhydre (1/10 de mole) et de 50 cm³

de cyclohexane sec. L'addition de chlorure d'aluminium dure 1,30 h et se fait à température ambiante. La solution devient rose puis se trouble, un nuage blanc se forme. On laisse reposer 3 heures, un solide blanc se dépose. On verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. On élimine le chloroforme, le résidu cristallise, insoluble dans l'éther de pétrole et dans le méthanol, on le dissout à chaud dans le benzène. Il se dépose par refroidissement de beaux cristaux de *bis* α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β trichloroéthane. F : 257°. Quantité obtenue ; 16 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{19}Cl_3O_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 23,9 ; C, 64,8 ; H, 4,30. — Tr. : Cl, 24,2 ; C, 65,1 ; H, 4,40.

Déchlorhydratation du bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β - β -trichloroéthane. — L'action de la potasse alcoolique à 30 p. 100 pendant 36 heures à ébullition conduit au *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène (XXXVIII) par départ d'une molécule de ClH. Recristallisé dans l'alcool il fond à 180°, Rdt : 66 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{18}Cl_2O_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 17,35 ; C, 70,41 ; H, 4,40. — Tr. : Cl, 18 ; C, 70,1 ; H, 4,58.

Hydrogénation du bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β - β -dichloroéthylène. — On hydrogène, sous une pression de 50 kg et une température de 130°, 2 g de produit en solution dans 100 cm³ d'éthanol en présence de 6,5 g de potasse et 2 cm³ de nickel de Raney. Après refroidissement, on filtre l'alcool et on en élimine une partie. On verse le reste dans l'eau, des cristaux se forment, filtrés et recristallisés dans l'alcool, ils fondent à 86°. Le *bis*- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane s'obtient avec un rendement de 80 p. 100 (XXXIX).

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28 ; H, 6,48. — Tr. : C, 83,80 ; H, 6,59.

II. — *Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène.* — MODE OPÉRATOIRE. — On refroidit un mélange de 23,7 g de méthoxy-1 naphthalène (15/100 de mole), 11 g de chloracétal (7/100 de mole), fraîchement distillé et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, et on ajoute lentement un mélange d'égal volume d'acide sulfurique pur et d'acide acétique cristallisable (en tout 30 cm³) en maintenant la température aux environs de 0°. L'addition dure 3 heures, le mélange se prend en masse dans le ballon et se colore en rose. On laisse reposer le tout jusqu'au lendemain et on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée. Un précipité se forme, on l'essore et le lave soigneusement à l'eau, puis on le laisse sécher à l'air jusqu'au lendemain. Il est soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Recristallisé dans l'éthanol, il donne de belles aiguilles de *bis*- α - α -(méthoxy-1

naphtyl-4) β -chloroéthane (XL), F : 153°. Quantité obtenue : 19 g. Rdt : 70 p. 100.

Anal. ($C_{24}H_{21}ClO_2$) : Calc. p. 100 : Cl, 9,45; C, 76,5; H, 5,70. — Tr. : Cl, 9,80; C, 76,8; H, 5,65.

Bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4)éthylène (XLI). — On chauffe à reflux, pendant 9 heures, 3 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane*, 15 g de potasse, dans 50 cm³ d'alcool éthylique. Tout se dissout à chaud. Au refroidissement, une précipitation se produit; on verse le tout dans l'eau, on extrait au chloroforme, on lave et on sèche la solution chloroformique.

Après élimination du solvant, on obtient des cristaux qui, recristallisés dans l'acide acétique donnent des paillettes. F : 141°-142°. Quantité obtenue : 2,1 g. Rdt : 80 p. 100. Elles colorent en bleu l'acide sulfurique.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78; H, 5,93. — Tr. : C, 84,64; H, 6,01.

FIXATION DU BROME. — On dissout 1 g du produit précédent dans 25 cm³ de chloroforme et on ajoute goutte à goutte une solution de 0,15 g de brome dans 10 cm³ de chloroforme. Le mélange devient vert, on voit alors apparaître un dégagement de BrH. On élimine le solvant, le résidu marron, recristallisé dans l'acide acétique, donne des cristaux jaunâtres de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -bromoéthylène*. F : 160° ($CH_3OC_{10}H_6)_2C = CHBr$.

Anal. ($C_{24}H_{19}O_2Br$) : Calc. p. 100 : C, 68,79; H, 4,57. — Tr. : C, 67,91; H, 4,19.

Bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4)éthane (XXXIX). — L'hydrogénation à froid du produit se fait en suspension dans l'alcool absolu et en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène se fait très rapidement. Après filtration et évaporation de l'alcool, on obtient quantitativement le *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane*. F : 86°.

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28; H, 6,48. — Tr. : C, 84,07; H, 6,71.

Bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (XLII). — On chauffe à reflux pendant 2 heures, 1 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène*, 3 g de bichromate de sodium dans 25 cm³ d'acide acétique cristallisable. La solution devient rapidement homogène et noire. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, un précipité se forme. On le filtre, le lave et le sèche. Après recristallisation dans l'alcool on obtient quantitativement la *bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone*. F : 143°. Elle donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique.

Anal. ($C_{23}H_{18}O_3$) : Calc. p. 100 : C, 80,77; H, 5,31. — Tr. : C, 80,85; H, 5,53.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII). — On chauffe à reflux pendant 10 heures 3 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane* dans 50 cm³ de pyridine anhydre. La solution jaunit et devient rapidement homogène. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on acidifie par addition d'acide chlorhydrique de manière à transformer la pyridine en chlorhydrate soluble dans l'eau, et on extrait au chloroforme. La solution chloroformique est lavée à l'eau bicarbonatée et séchée; elle présente une belle fluorescence violette. Après élimination du chloroforme, le résidu cristallise. On le dissout dans l'acide acétique bouillant et au refroidissement le *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène* cristallise en belles aiguilles. F : 221°. Il donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique.

Anal. (C₂₄H₂₀O₂) : Calc. p. 100 : C, 84,78; H, 5,93. — Tr. : C, 85,0; H, 5,94.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane (XLIV). — L'hydrogénation du dérivé éthylénique se fait à froid en solution dans le dioxane et en présence de nickel de Raney (0,6 g de produit dans 50 cm³ de dioxane anhydre). L'absorption d'hydrogène est très rapide. Après filtration pour éliminer le nickel et évaporation du solvant on obtient quantitativement le *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthane*, qui recristallisé dans l'alcool donne des aiguilles fondant à 154°.

Anal. (C₂₄H₂₂O₂) : Calc. p. 100 : C, 84,28; H, 6,48. — Tr. : C, 84,54; H, 6,64.

ACIDE MÉTHOXY-1 NAPHTOÏQUE-4 (XLV). — On dissout 1 g de *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène* dans 10 cm³ de chloroforme et on fait passer un courant d'ozone dans la solution pendant 6 heures en refroidissant extérieurement. On hydrolyse ensuite pour détruire l'ozonide formé et on ajoute de la soude à 10 p. 100 jusqu'à réaction alcaline. On décante alors le chloroforme et on acidifie la partie aqueuse par de l'acide chlorhydrique. Un précipité floconneux apparaît, on l'extrait à l'éther. Après évaporation du solvant on obtient des cristaux d'acide méthoxy-1 naphtoïque-4. Après recristallisation dans l'alcool il fond à 230°.

Anal. : (C₁₂H₁₀O₃) : Calc. p. 100 : C, 71,35; H, 4,99. — Tr. : C, 70,88; H, 5,15.

III. — *Condensation de l'aminoacétal diéthylique sur le méthoxy-1 naphthalène.* — MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon contenant 20 g de méthoxy-1 naphthalène et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute après refroidissement 8,3 g d'aminoacétal (2 moles de méthoxy-1 naphthalène pour 1 d'aminoacétal). En maintenant la température entre 0° et 3° par un bain de glace et de sel, on introduit lentement un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique concentré pur et d'acide acétique

cristallisable (en tout 40 cm³). L'addition dure 2 heures, le mélange devient très visqueux, on agite encore 1 heure. On laisse ensuite reposer le tout jusqu'au lendemain à température ambiante.

On verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée additionnée d'ammoniaque, un précipité apparaît, on le filtre sur büchner, on le lave à l'eau puis on le dissout dans le chloroforme. On lave la solution chloroformique jusqu'à neutralité, puis on la sèche sur chlorure de calcium. On élimine le solvant par distillation, le résidu donne des cristaux entourés de résine. On dissout le tout dans le toluène à ébullition, au refroidissement des aiguilles de *bis-α-α*-(méthoxy-1 naphthyl-4) β-aminoéthane (XLVI) se déposent. F : 129°. Quantité obtenue : 14 g. Rdt : 60 p. 100.

Si on recristallise l'amine dans le méthanol, on obtient un produit fondant à 170° et qui est en réalité un acétate d'amine.

Anal. : Amine (C₂₄H₂₃O₂N) : Calc. p. 100 : C, 80,5 ; H, 6,45. — Tr. : C, 80 ; H 6,70.

Acétate d'amine (C₂₆H₂₇O₄N) : Calc. p. 100 : C, 74,88 ; H, 6,53. — Tr. : C, 74,63 ; H, 6,67.

CHLORHYDRATE. — On dissout l'amine dans l'acide acétique et on fait passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Un précipité apparaît sous forme d'aiguilles brillantes. F : 262°.

PICRATE. — On l'obtient aussi dans l'acide acétique. Il donne d'abord un dérivé ayant fixé 2 molécules d'acide picrique et qui se présente sous forme de cristaux rouges, brillants. Par recristallisation dans l'alcool on obtient un monopicrate, jaune orangé, qui fond à 266°.

Anal. (C₃₀H₂₆N₄O₉) : Calc. p. 100 : C 61,48 ; H, 4,47. — Tr. : C, 61,38 ; H, 4,60.

DÉRIVÉ N-ACYLÉ DU *bis-α-α*-(MÉTHOXY-1 NAPHTYL-4) β-AMINOÉTHANE (XLVII). — On chauffe à reflux pendant 45 minutes un mélange de 4 g de *bis-α-α*-(méthoxy-1 naphthyl-4) β-aminoéthane, de 10 cm³ d'anhydride acétique et de 10 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, un précipité se forme. On le filtre et on le lave jusqu'à neutralité ; on le dissout ensuite dans de l'éthanol chaud et on le traite au noir végétal. Au refroidissement, de belles aiguilles de N-acétyl *bis-α-α*-(méthoxy-1 naphthyl-4) β-aminoéthane précipitent ; quantité obtenue : 3,5 g. Rdt : 80 p. 100. Ce dérivé N-acylé cristallise avec une molécule d'acide acétique, il fond à 160°, après fusion il se resolidifie et fond alors à 236° après avoir perdu l'acide acétique.

Anal. : a) (CH₃OC₁₀H₆)₂CH — CH₂NHCOCH₃, CH₃CO₂H (C₂₈H₂₉NO₅) : Calc. p. 100 : C, 73,26 ; H, 6,37. — Tr. : C, 73,55 ; H, 6,28.

b) Après fusion (C₂₆H₂₅NO₃) : Calc. p. 100 : C, 78,26 ; H, 6,32. — Tr. C, 78,16 ; H, 6,5.

Bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène (XLIII). — Nous l'avons obtenu par désamination nitreuse de l'amine.

A 2 g de chlorhydrate de l'amine dans 5 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide acétique, on ajoute peu à peu, à froid, 0,7 g de nitrite de sodium dissous dans 3 cm³ d'eau. L'addition dure 1/4 d'heure. Il y a dès le début une prise en masse, le mélange jaunit et des vapeurs nitreuses se dégagent. On chauffe ensuite 1 heure au bain-marie, tout se dissout et devient noir. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on extrait au chloroforme, on lave à la soude diluée puis on sèche. Après élimination du solvant, on obtient un produit résineux. Purifié par chromatographie (éluant : benzène), il donne des aiguilles qui, recristallisées dans l'acide acétique, fondent à 221°. On obtient 1,5 g de *bis- α - β -(méthoxy-1 naphtyl-4) éthylène*. Rdt : 85 p. 100.

Bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone (XLII). — On chauffe à reflux pendant 2 heures, 4 g de *bis- α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -aminoéthane* dans 40 cm³ d'acide acétique cristallisable avec 15 g de bichromate de sodium. On laisse ensuite reposer jusqu'au lendemain à température ambiante. On verse ensuite dans de l'eau glacée le contenu du ballon, une résine noire précipite, on l'extrait au benzène et on neutralise la solution benzénique par de la soude diluée. L'élimination du benzène donne un produit résineux qui purifié par chromatographie (éluant : benzène) conduit à des paillettes; recristallisée dans l'alcool, la *bis-(méthoxy-1 naphtyl-4) cétone* fond à 142°. Elle donne une coloration rouge dans l'acide sulfurique. Quantité obtenue : 2,7 g. Rdt : 70 p. 100.

CHAPITRE IV

Étude de la condensation du chloral et du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naphthalène.

I. — *Condensation du chloral sur le méthoxy-2 naphthalène.* — Le méthoxy-2 naphthalène est d'un emploi plus difficile que son isomère; en effet il a une tendance à se résinifier et étant solide, il nécessite l'emploi d'un solvant dans les réactions.

Contrairement à son isomère, le méthoxy-2 naphthalène ne se prête pas dans de bonnes conditions à la condensation directe avec le chloral. En opérant successivement dans l'éther de pétrole, le cyclohexane, le tétrahydrofuranne, nous n'avons, en aucun cas, obtenu le carbinol trichloré attendu. A froid, nous avons récupéré le produit initial, à chaud le chlorure d'aluminium réagit sur le méthoxy-2 naphthalène, le déméthyle et donne des résines par formation de polynaphtols.

Nous avons cependant effectué la synthèse du méthoxy-2 (α -hydroxy β - β - β -trichloro éthyl)-1 naphthalène (XLVIII) en condensant le magnésien du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène sur le chloral. Le magnésien se fait uniquement à ébullition dans le tétrahydrofurane et il faut diluer suffisamment le milieu réactionnel pour éviter la précipitation du magnésien formé, ce qui aurait pour effet d'arrêter la réaction; ce magnésien réagit ensuite à froid sur le chloral et donne le carbinol trichloré avec un rendement de 40 p. 100. Il fond à 116°.

Sa structure a été vérifiée comme dans les autres cas par l'hydrolyse et la chloruration.

L'hydrolyse par la potasse aqueuse à 30 p. 100, ou par le carbonate de potassium, nous donne uniquement l'aldéhyde méthoxy-2 naphtoïque-1 (XLIX), F : 83°, déjà préparé par Barger-Starling ⁽³²⁾ par méthylation de l'aldéhyde oxy-2 naphtoïque-1, mais pas d'acide alcool; celui-ci doit se scinder au fur et à mesure de sa formation, l'aldéhyde étant obtenu avec un rendement quantitatif. Le pentachlorure de phosphore nous permet d'avoir le méthoxy-2 (α - β - β - β -tétrachloroéthyl)-1 naphthalène (L), F : 112°. Déchlorhydraté par le mélange pyridine-cuivre, il donne l' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β -dichloroéthylène (LI), F : 61-62°, avec un rendement de 50 p. 100. Ce dernier ne fixe pas le brome mais donne la réaction caractéristique des doubles liaisons au tétranitrométhane. Il s'hydrogène sous pression en présence de nickel de Raney (P : 50 kg, θ : 90°) et donne le méthoxy-2 éthyl-1 naphthalène (LII), liquide visqueux dont nous avons fait le picrate (F : 121°).

Nous avons cherché à obtenir le *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloroéthane suivant les méthodes habituelles, mais le chlorure d'aluminium ne donne aucun résultat et l'acide sulfurique donne des résines. M. S. Karrasch et J. Porsche ⁽³³⁾ déclarent avoir obtenu le *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloroéthane à partir du chloral et du méthoxy-2 naphthalène mais ne donnent aucune précision à ce sujet.

Elbs ⁽¹⁵⁾ a condensé l'ester éthylique du β -naphtol sur le chloral dans l'acide acétique et sous l'action de l'acide sulfurique, nous n'avons pas pu appliquer cette réaction au méthoxy-2 naphthalène qui est resté inattaqué.

En solution dans le chloroforme et sous l'action de l'acide sulfurique concentré, nous avons pu obtenir un produit résineux, F : 240°, très difficile à purifier même par chromatographie, et qui correspondrait au *bis*- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β - β -trichloronaphthalène. Des essais successifs de déchlorhydratation par la potasse alcoolique ont conduit à des résines.

⁽³²⁾ BARGER-STARLING, *Soc.*, 99, 2031.

⁽³³⁾ M. S. KARRASCH et J. PORSCHE, *J. Org. Chem.*, 1936, 1, 265.

II. — Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naph-

talène. — Le chloracétal diéthylique réagit sur 2 molécules de méthoxy-2 naphthalène pour donner le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane*. F : 156° (LIV). L'agent de condensation est un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique cristallisable, mais la température est plus élevée que dans les cas précédents, elle doit être comprise entre 5° et 10°. Au-dessous de 5°, la condensation se fait très mal, au-dessus de 10°, la résinification du produit conduit à des polymères insolubles. Le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane* obtenu présente de grandes différences avec son isomère : l' *α - α -(méthoxy-1 naphtyl-4) β -chloroéthane*. Pour le déchlorhydrater, l'emploi de la potasse alcoolique 30 p. 100 s'est avéré impossible; on obtient une résine qu'on n'arrive pas à purifier même par chromatographie; nous avons donc employé le carbonate de sodium en solution alcoolique et nous avons obtenu le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* (LVII), F : 130°, avec un rendement de 60 p. 100. De plus, la pyridine, à reflux, ne provoque pas une transposition, comme on pouvait s'y attendre, mais donne le même dérivé éthylénique asymétrique que précédemment, quel que soit le temps de chauffage.

Par pyrolyse, nous avons pu cependant avoir le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* (LV), F : 145°. La distillation sous pression réduite a provoqué une déchlorhydratation accompagnée d'une transposition de la molécule suivant le processus déjà décrit. Cook et Downer⁽³⁴⁾ ont préparé les 2 isomères *cis* et *trans* du *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène*. L'un fond à 145°, l'autre à 220°. Le premier a été obtenu à partir du méthoxy-2 chlorométhyl-1 naphthalène par action du nitrate d'argent.

Le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* s'hydrogène facilement à froid pour donner le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthane*, F : 164° 165° (LVI).

Les deux *bis*-(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylènes présentent une halochromie dans l'acide sulfurique concentré par formation d'ion carboonium.

Le *bis α α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* ne s'hydrogène pas à température ambiante, en présence de nickel de Raney; des essais ont été faits avec plusieurs solvants : éthanol, benzène, dioxane. La présence des méthoxy en ortho doit créer un empêchement stérique. Sous pression (P : 80 kg, θ : 80°) nous obtenons un produit très hydrogéné qui doit correspondre à une hydrogénation partielle des noyaux.

Le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* s'est comporté d'une façon inattendue vis-à-vis de l'oxydation. Le mélange acétochromique nous a donné, au lieu de la *bis*-(méthoxy-2 naphtyl-1) cétone, un produit beau-

(34) COOK, DOWNER et HORNING, *J. Chem. Soc.*, 1941, 502-506.

coup plus oxygéné et qui présente les caractères d'une quinone. Nous pensons avoir obtenu une méthoxy-2' naphtyl-1' naphtoquinone-2- x cétone (XLVIII) (x pouvant être la position 6) par oxydation simultanée de la double liaison éthylénique et du noyau, et cela quelles que soient la concentration du mélange acétochromique et la durée de la réaction ; le rendement de la réaction est de 50 p. 100. Ce produit se présente sous la forme d'aiguilles rouges, brillantes, fondant à 233°. Comme les naphtoquinones, il donne une coloration verte dans l'acide sulfurique concentré. L'oxime (par le chlorhydrate ou le sulfate d'hydroxylamine) et la quinoxaline (avec l'orthophénylène diamine) ne se forment pas. Le spectre infra-rouge montre l'absorption à 1662 cm^{-1} signalée par Mlle Josien⁽³⁵⁾ comme caractéristique du groupement $\text{C}=\text{O}$, cétonique et naphtoquinonique. Le dosage de méthoxy indique la présence d'un méthoxy (théorie 10 p. 100, trouvé 12 p. 100) et la masse moléculaire donne une valeur comprise entre 354 et 340.

La littérature signale l'obtention de naphtoquinones par oxydation chromique des naphthols. O. Miller⁽³⁶⁾ obtient la naphtoquinone-1-2 par oxydation de l' α -naphtol.

Nous avons traité le méthoxy-2 naphtalène par le mélange acétochromique et nous l'avons transformé partiellement en méthoxy-2 naphtoquinone-1-4, F : 180° (lit. : 180°) obtenue par Bradley, Robinson⁽³⁷⁾ par oxydation chromique de l'acétamido-1 amino-4 méthoxy-2 naphthalène.

La naphtoquinone (méthoxy-2' naphtyl-1') cétone s'hydrogène sous l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium et donne une hydroquinone, soluble dans les alcalis, qui s'oxyde très rapidement à l'air pour redonner la quinone initiale.

Par hydrogénation à froid en présence de nickel de Raney, on obtient un produit légèrement rose, soluble dans les alcalis et correspondant au (méthoxy-2' naphtyl-1') (hydroxy-2- x naphtyl-1) carbinol, F : 294° (LIX). Son spectre d'absorption en infra-rouge ne présente plus de bande vers 1660 cm^{-1} mais une vers 3300, caractéristique de la fonction OH.

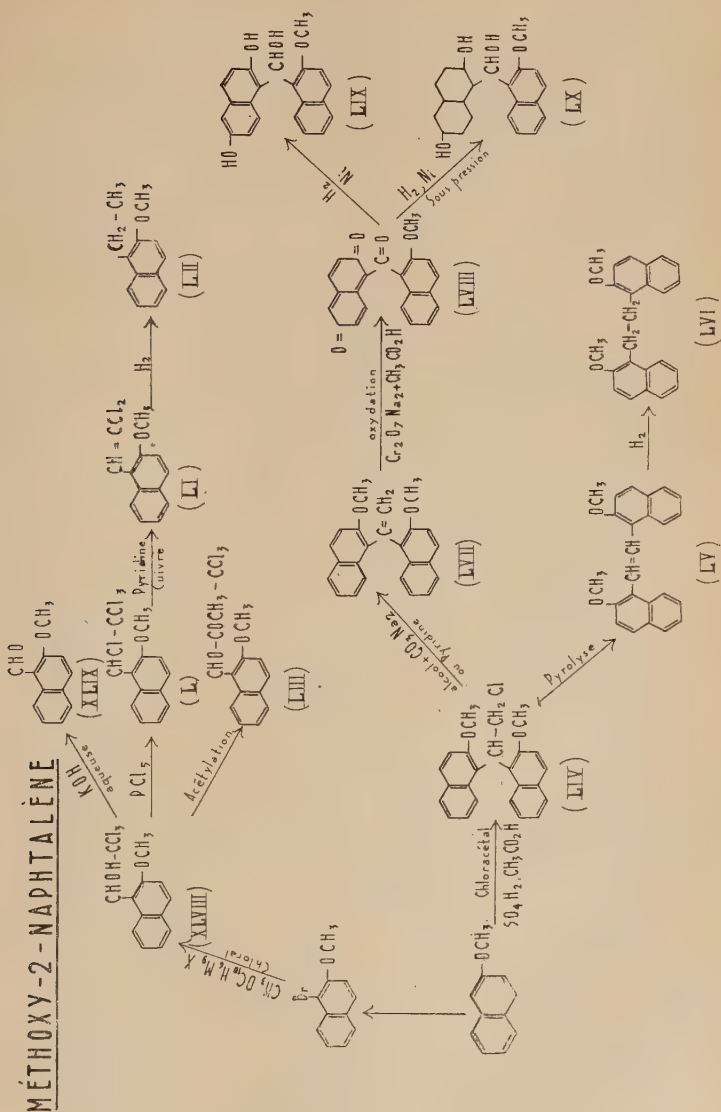
L'hydrogénation sous pression (P : 80 kg, θ : 80°) sature le noyau quinonique et donne le (décahydro dihydroxy-2- x naphtyl-1) (méthoxy-2' naphtyl-1') carbinol, F : 169°-170°, insoluble dans les alcalis, ce qui indiquerait une saturation totale du noyau et la transformation des groupements phénols en alcools secondaires.

Nous nous proposons de réaliser par la suite la synthèse de cette quinone et d'en étudier le comportement chimique.

(35) M.-L. JOSIEN et M. FUSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 389.

(36) O. MILLER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1881, **14**, 1600.

(37) BRADLEY et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, **145**, 1484.



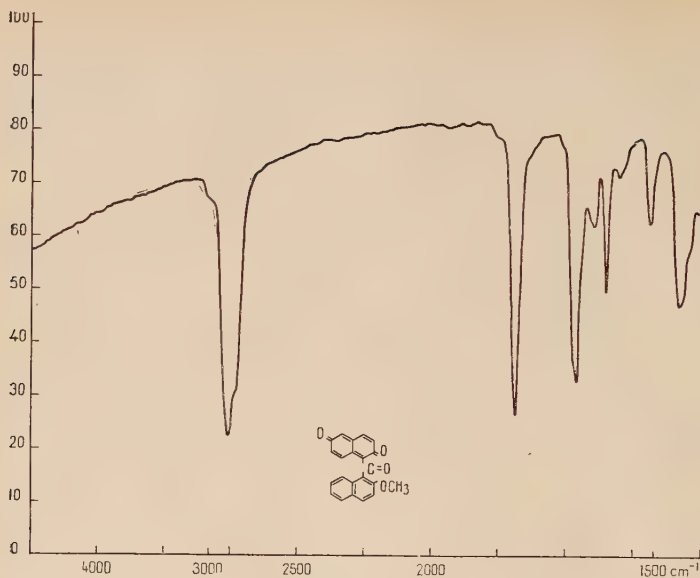


Fig. 1.

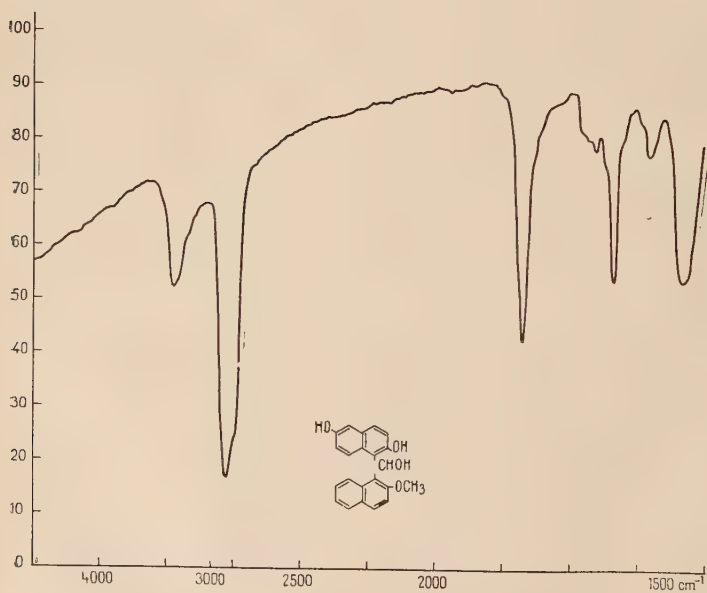


Fig. 2.

Partie expérimentale.

1. — Condensation du chloral sur le magnésien du bromo-1 méthoxy-2 naphthalène. — 1. PRÉPARATION DU BROMO-1 MÉTHOXY-2 NAPHTALÈNE. — On l'obtient en versant dans un mélange de 79 g de méthoxy-2 naphthalène (1/2 mole) dans 250 cm³ d'acide acétique cristallisable, une demi-molécule de brome (80 g) dissoute dans 250 cm³ d'acide acétique. On opère sans précautions particulières à température ambiante. Après un repos de 12 heures, on filtre, on lave à l'eau puis à la soude diluée (10 p. 100) le précipité formé. On recristallise dans l'éthanol et on obtient 110 g de lamelles blanches, F : 84°-85° (lit. : 84°) ⁽³⁸⁾.

2. PRÉPARATION DU MAGNÉSIE. — On fait tomber, goutte à goutte, dans un ballon contenant 2,6 g de magnésium (1/10 de mole + excès) recouvert de tétrahydrofurane, 23,7 g de bromo-1 méthoxy-2 naphthalène (1/10 de mole) dans 150 cm³ de tétrahydrofurane. On amorce la réaction par une goutte de brome et on chauffe pendant la durée de l'addition. Si le magnésien précipite, on ajoute du tétrahydrofurane pour opérer en milieu homogène.

3. CONDENSATION AVEC LE CHLORAL. — Après refroidissement, on transvase le contenu du ballon et on l'ajoute peu à peu à une solution de 15 g de chloral anhydre (1/10 de mole) dans 50 cm³ de tétrahydrofurane. La température est maintenue aux environs de 0° pendant la durée de l'opération, on agite pendant 2 heures. On laisse ensuite reposer le mélange pendant 2,30 h à la température ambiante. On décompose le dérivé magnésien en le versant sur de la glace, on neutralise la magnésie formée par une solution d'acide acétique à 10 p. 100 et on extrait au chloroforme ; après élimination du solvant on transvase le résidu dans un cristalliseur, des cristaux entourés de résine se forment, on les lave avec de l'éthanol, on filtre et on les recristallise dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi 12 g de méthoxy-2 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-1 naphthalène (XLVIII), F : 116°. Rdt : 40 p. 100.

Anal. (C₁₃H₁₁Cl₃O₂) · Calc. p. 100 : Cl, 34,88 ; C, 51,19 ; H, 3,64. — Tr. : Cl, 35,11 ; C, 50,51 ; H, 3,78.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MÉTHOXY-2 (α -HYDROXY β - β - β -TRICHLOROÉTHYL)-1 NAPHTALÈNE. — a) *Hydrolyse*. — Réalisée par la potasse à 30 p. 100, elle donne l'aldéhyde méthoxy-2 naphthoïque-1 (XLIX) avec un rendement quantitatif. Recristallisé dans l'alcool, l'aldéhyde se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 83°. Oxime, F : 154° (lit. : 154°-155°).

⁽³⁸⁾ AUTENRIETH et MUEHLINGHAUS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1906, 39, 4104.

Anal. ($C_{12}H_{10}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 77,5; H, 5,38. — Tr. : C, 77,10; H, 5,68.

b) *Action du pentachlorure de phosphore.* — On traite à ébullition pendant 30 minutes, 6,1 g de méthoxy-2 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-1 naphthalène (2/100 de mole) dans 15 cm³ de benzène sec, par 5 g de pentachlorure de phosphore dans 15 cm³ de benzène sec. Après refroidissement, on verse le mélange dans l'eau, on neutralise au bicarbonate et on extrait au chloroforme. Après élimination du solvant, on obtient des cristaux de méthoxy-2 (α - β - β - β -tétrachloroéthyl)-1 naphthalène (L) qui recristallisés dans l'alcool fondent à 112°. Rdt : 60 p. 100.

Anal. ($C_{13}H_{10}Cl_4O$) : Calc. p. 100 : Cl, 43,77. — Tr. : Cl, 44.

c) *Déchlorhydratation du méthoxy-2 (α - β - β - β -tétrachloroéthyl)-1 naphthalène.* — Par action du mélange pyridine-cuivre (méthode déjà décrite) on obtient l' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β -dichloroéthylène (LI) qui, recristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 61°-62°. Rdt : 50 p. 100.

Anal. ($C_{13}H_{10}Cl_2O$) : Calc. p. 100 : Cl, 28,03; C, 61,71; H, 3,98. — Tr. Cl, 28,2; C, 61,88; H, 4.

d) *Méthoxy-2 éthyl-1 naphthalène (LII).* — L' α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β - β -dichloroéthylène s'hydrogène sous pression (P : 50 kg, θ : 90°) en présence de nickel de Raney. La réaction dure 4 heures, après refroidissement, on filtre l'alcool; après évaporation du solvant, on obtient le méthoxy-2 éthyl-1 naphthalène. C'est un liquide visqueux, à fluorescence bleue, que l'on purifie par chromatographie (éluant : benzène).

Indice_D²⁰ : 1,607; picrate, F : 121°.

Anal. ($C_{13}H_{14}O$) : Calc. p. 100 : C, 83,87; H, 7,53. — Tr. : C, 83,84; H, 7,20.

e) *Acétate du méthoxy-2 (α -hydroxy β - β - β -trichloroéthyl)-1 naphthalène (LIII).* — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, un mélange de 3 g (1/10 de mole) de carbinol trichloré, et 10,2 g (1/2 mole) d'anhydride acétique. Le mélange devient noir; on laisse refroidir et on verse le tout dans l'eau. On chauffe ensuite au bain-marie pendant 30 minutes pour détruire l'anhydride. Au refroidissement un produit précipite, on le dissout dans l'alcool, on traite la solution au noir végétal. Par élimination de l'alcool, on obtient des cristaux. Le dérivé acétylé, recristallisé dans l'éther de pétrole, donne des touffes blanches, F : 91°.

II. — *Condensation du chloral sur le méthoxy-2 naphthalène en présence d'acide sulfurique.* — Dans un ballon contenant 15,8 g de méthoxy-2 naphthalène (1/10 de mole) et 7,5 g de chloral (1/20 de mole)

dans 50 g de chloroforme, on ajoute peu à peu 15 cm³ d'oléum à 10 p. 100 en maintenant la température aux environs de 10° par un bain d'eau glacée. L'addition dure 3 heures. La solution devient verte, puis se transforme en une résine noire. On verse le tout dans l'eau glacée, l'ensemble visqueux se solidifie peu à peu et donne un produit brun qu'on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On abandonne alors le solide sous alcool pendant 2 jours, au bout de ce laps de temps, on obtient une poudre blanche soluble dans le benzène et dans l'acétone. Une purification par chromatographie (éluant : benzène) donne un produit amorphe, F : 240°, avec décomposition, qu'on ne peut recristalliser. Il correspondrait au *bis-α-α*-(méthoxy-2 naphtyl-1) β-β-β-trichloroéthane.

Anal. (C₂₄H₁₉O₂Cl₃) : Calc. p. 100 : Cl, 23,9 ; C, 64,8 ; H, 4,30. — Tr. : Cl, 24,5 ; C, 64,14 ; H, 4,22.

III. — *Condensation du chloracétal diéthylique sur le méthoxy-2 naphthalène.* — 1. MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon contenant 15,8 g de méthoxy-2 naphthalène (1/10 de mole) dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute 8 g de chloracétal diéthylique distillé (1/20 de mole). On refroidit le mélange par un bain de glace et on ajoute un mélange équimoléculaire d'acide sulfurique pur et d'acide acétique (en tout 25 cm³) en maintenant la température entre 5° et 10°. L'addition dure 2 heures, on poursuit l'agitation à froid pendant encore 1 heure, le mélange prend l'aspect d'une gelée blanche. On laisse ensuite reposer le tout jusqu'au lendemain, on verse alors le produit de la réaction dans de l'eau glacée. Un produit précipite, on le filtre sur büchner, on le lave puis on le dissout dans du benzène. On lave alors la solution benzénique jusqu'à neutralité puis on la sèche rapidement sur sulfate de soude. On élimine le benzène par distillation sous pression réduite, le résidu cristallise. Après recristallisation dans l'éther, on obtient 10 g de *bis-α-α*-(méthoxy-2 naphtyl-1) β-chloroéthane (LIV), F : 156°. Rdt : 55 p. 100.

Anal. (C₂₄H₂₁ClO₂) : Calc. p. 100 : Cl, 9,45 ; C, 76,5 ; H, 5,70. — Tr. : Cl, 9,35 ; C, 76,72 ; H, 5,80.

2. *Bis-α-β*-(MÉTHOXY-2 NAPHTYL-1) ÉTHYLÈNE (LV). — Par pyrolyse du produit précédent ; on distille le *bis-α-α*-(méthoxy-2 naphtyl-1) β-chloroéthane sous pression réduite. Accompagné de vapeurs de ClH, un produit rouge, visqueux, passe à 335°-340° sous 20 mm. Par addition d'éther, des cristaux jaunes précipitent. On les filtre, puis on les recristallise dans l'éther de pétrole (Eb : 70°-100°). On obtient au refroidissement des aiguilles jaunâtres, fluorescentes, de *bis-α-β*-(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène. F : 145°. Dans l'acide sulfurique, ce dernier donne une coloration rouge à fluorescence verte.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 5,93. — Tr. : C, 85,21 ; H, 6,19.

3. *Bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthane* (LVI). — On hydrogène à température ambiante, en présence de nickel de Raney, le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* en solution dans du dioxane anhydre. On obtient avec un rendement quantitatif le *bis- α - β -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthane*. F : 165°-166° (Recristallisation dans l'éther de pétrole : 70°-100°).

Anal. ($C_{24}H_{22}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,28 ; H, 6,48. — Tr. : C, 84,49 ; H, 6,73.

4. *Bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* (LVII). — On chauffe à reflux pendant 6 heures un mélange de 3,5 g de *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane* et de 7 g de carbonate de sodium dans 50 cm³ d'alcool. Le carbonate reste en suspension pendant toute la durée de la réaction par agitation mécanique. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau et on extrait au benzène. On lave la solution benzénique, on la sèche sur sulfate de soude et on élimine le solvant sous pression réduite. Le résidu cristallise. Purifié dans l'alcool, le *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène* fond à 129°-130°. Quantité obtenue : 1,3 g. Rdt : 60 p. 100. Il donne une coloration jaune dans l'acide sulfurique et décolore une solution chloroformique de brome.

Anal. ($C_{24}H_{20}O_2$) : Calc. p. 100 : C, 84,78 ; H, 5,93. — Tr. : C, 84,74 ; H, 5,80.

5. DÉCHLORHYDRATATION PAR LA PYRIDINE. — On chauffe à reflux pendant 15 heures 2 g de *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) β -chloroéthane* dans 50 cm³ de pyridine anhydre. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans l'eau, on acidifie par ClH pour éliminer la pyridine sous forme de chlorhydrate de pyridine soluble dans l'eau, et on extrait au benzène. Après élimination du benzène on obtient un produit résineux que l'on purifie par chromatographie (éluant : benzène). On obtient alors une huile visqueuse qui cristallise après dissolution dans de l'alcool chaud. Au refroidissement, on obtient des cristaux blancs de *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène*. F : 130°.

6. OXYDATION DU *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène*. — On chauffe à reflux, pendant 2 heures, 0,6 g de *bis- α - α -(méthoxy-2 naphtyl-1) éthylène*, 2 g de bichromate de sodium et 15 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, un produit rouge précipite, on le filtre, on le lave à l'eau et on l'essore. Par recristallisation dans l'acide acétique, on obtient 0,3 g d'aiguilles rouges (LVIII), F : 233°, de naphtoquinone (méthoxy-2' naphtyl-1') cétone.

Anal. ($C_{22}H_{14}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 77,26; H, 4,13. — Tr. : C, 77,20; H, 4,04.

Masse moléculaire dans le benzène : $M : 347 \pm 7$.

Dosage de méthoxy : $OCH_3 : 12$ p. 100 (th. : 10 p. 100).

7. HYDROGÉNATION DE LA QUINONE. — a) *A température ambiante.* — En présence de nickel de Raney et dans l'alcool, le produit en suspension se dissout et la solution devient incolore. L'absorption est très rapide. On filtre ensuite et on élimine l'alcool sous pression réduite. Le résidu cristallise; purifié dans le benzène, le (méthoxy-2' naphthyl-1') (hydroxy-2 α naphthyl-1) carbinol (LIX) fond à 294°. Il est soluble dans les alcalis.

Anal. ($C_{22}H_{18}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 76,36; H, 5,24. — Tr. : C, 76,50; H, 5,06.

b) *Sous pression.* — En présence de nickel de Raney, dans l'alcool, à une température de 80° et sous une pression de 80 kg, la réaction dure 5 heures. Après refroidissement, on filtre l'alcool qu'on élimine sous pression réduite. Le résidu cristallise et donne des aiguilles qui recristallisées dans l'alcool, fondent à 169°-170°. Le (décahydro-dihydroxy-2- α naphthyl-1) (méthoxy-2' naphthyl-1') carbinol est insoluble dans les alcalis.

Anal. ($C_{22}H_{26}O_4$) : Calc. p. 100 : C, 74,56; H, 7,39. — Tr. : C, 74,38; H, 7,22.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de voir que :

1° L'action du chloral sur le naphtalène conduit aux naphthyl-trichloro-éthanol : $C_{10}H_7 - CHOH - CCl_3$.

2° La réaction appliquée à la tétraline et aux méthoxy naphthalènes montre, comme dans le cas du benzène, que l'introduction du groupement $-CHOH - CCl_3$ sur le noyau naphthalénique est une réaction générale.

3° Tous les alcools trichlorés obtenus donnent par action des alcalis l'acide alcool qui se scinde partiellement ou totalement en aldéhyde et chloroforme.

4° Après les avoir transformés en tétrachloroéthyl naphthalènes par action du pentachlorure de phosphore, on peut obtenir les éthyl naphthalènes correspondants.

5° Une réaction secondaire peu courante est observée dans le comportement du magnésien du β -bromonaphtalène vis-à-vis du chloral. Elle mériterait une étude poussée par la suite.

6° Le chloracétal diéthylique se condense sur les noyaux naphthaléniques substitués ou partiellement hydrogénés, en donnant les *bis- α - α -naphtyl β -chloroéthanes* correspondants qui, par déchlorhydratation, permettent d'obtenir les dinaphtyl éthylènes symétriques et asymétriques.

7° L'aminoacétal diéthylique se condense aussi dans des conditions analogues pour donner les *bis- α - α -naphtyl β -amino éthanes* substitués qui, par désamination nitreuse, conduisent aux *bis- α - β -naphtyl éthylènes*.

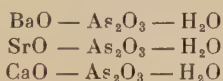
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ARSÉNITES ALCALINO-TERREUX (*)

Par JEANNINE MASSON

Les arsénites alcalino-terreux sont assez peu connus bien que depuis fort longtemps de nombreux travaux leur aient été consacrés.

Les premières données se rapportant à ces sels datent de Berzélius. Ultérieurement, d'autres recherches furent entreprises, mais nos connaissances sur ces composés demeurèrent assez imprécises et parfois même contradictoires.

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre sur ce sujet une étude comparable à celle effectuée par M. le Professeur Guérin, sur les arséniates alcalino-terreux en établissant à la température ambiante et à 60° les diagrammes d'équilibre suivants :



afin de déterminer avec certitude quels sont les arsénites susceptibles d'exister ainsi que la signification exacte qu'il convient d'attribuer aux termes de pyro- et métaarsénites employés autrefois pour caractériser certains arsénites hydratés.

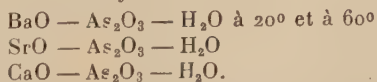
Ce premier travail a été rendu délicat par la facilité avec laquelle les alcalino-terreux se carbonatent en présence de l'anhydride carbonique de l'air, par la possibilité de leur oxydation à la température de 60° et par l'attaque non négligeable du verre des flacons par les solutions de baryte, de strontiane et de chaux.

En présence de composés définis, nous avons pu étudier les propriétés de ces sels, en particulier leur comportement vis-à-vis de l'eau ou de la chaleur ainsi que leur oxydation.

Nous présenterons notre travail de la manière suivante :

Chapitre premier. — Bibliographie.

Chapitre II. — Étude des systèmes.



Chapitre III. — Préparation et propriétés des arsénites alcalino-terreux.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy pour obtenir le titre de docteur de l'Université de Nancy (mention sciences) et soutenue le 12 décembre 1957 devant la commission d'examen.

Ann. de Chim., 13^e série, t. 3 (Mars-Avril 1958).

CHAPITRE PREMIER

Bibliographie.

Dissous dans l'eau, l'anhydride arsénieux se comporte comme un acide très faible car l'acide arsénieux n'a jamais été isolé étant donné que lorsqu'on évapore ses solutions, on régénère l'anhydride arsénieux. Cet acide a longtemps été considéré comme biacide à cause de la difficulté rencontrée à mettre en évidence sa troisième fonction acide et à isoler les sels tribasiques correspondants. Actuellement on connaît de tels composés et la saturation de l'acide par trois molécules de soude, étudiée thermiquement par Thomsen (1882), semble confirmer l'existence des trois fonctions acides sans qu'on puisse pourtant prétendre pour cela qu'ils dérivent des acides ortho-, pyro- ou métaarsénieux.

Mais il existe aussi d'autres arsénites plus complexes de constitution peu connue ; aussi nous a-t-il paru plus simple, pour représenter les sels que nous avons étudiés, d'employer les formules dualistiques telles que $\text{MeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) sans vouloir pour cela préjuger de leur constitution réelle.

Pour faciliter la comparaison des divers arsénites alcalino-terreux signalés dans les ouvrages antérieurs, et surtout pour définir sans ambigüité des sels désignés sans raison valable ortho-, pyro- ou métaarsénites, nous avons pris comme base de classification des sels, leur rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3 = \rho$.

A. Arsénites de baryum. — Dans les nombreux travaux relatifs aux arsénites de baryum, les composés suivants ont été signalés.

1. ARSÉNITE TRIBARYTIQUE $3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Stavenhagen (1895) aurait obtenu ce sel en mélangeant de l'orthoarsénite de potassium avec une solution de chlorure de baryum. Par contre, l'addition d'eau de baryte à une solution d'acide arsénieux ne lui a pas fourni un corps pur.

Par action d'anhydride arsénieux sur une solution concentrée chaude d'hydroxyde de baryum, Rushton (1932) n'a pas davantage isolé un produit pur, mais un composé présentant un excès d'anhydride arsénieux (34 p. 100 au lieu de 30).

2. ARSÉNITE BIBARYTIQUE $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Filhol (1848) précipite un sel auquel il attribue la formule $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, par action d'une solution d'arsénite de potassium AsO_3HK_2 ($2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sur une solution de chlorure de baryum, alors que Stein (1850), en ajoutant une

solution aqueuse d'anhydride arsénieux à une quantité déterminée d'eau de baryte jusqu'à précipitation, obtient, après dessiccation à l'air, un tétrahydrate et à 100° un bihydrate de ce même sel.

En reprenant cette préparation, Stavenhagen (1895) trouve un octohydrate et à 100° un bihydrate.

Dans l'étude du système $\text{BaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Anderson et Story (1924) ont obtenu le pentahydrate $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3. **ARSÉNITE MONOBARYTIQUE** $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — En ajoutant une solution de chlorure de baryum en excès à une solution de métaarsénite de potassium ou de sodium, Filhol (1848) constate la précipitation, après quelques heures de mise en présence, d'un arsénite monobarytique. Bloxam (1862) n'a pas isolé un sel pur en mélangeant soit une solution ammoniacale d'anhydride arsénieux avec une solution de chlorure de baryum, soit de l'arsénite à deux molécules de chlorure de baryum; il lui attribue cependant deux molécules d'eau d'hydratation. Stavenhagen (1895) n'est pas parvenu davantage par cette méthode à un arsénite pur. Toutefois en utilisant une solution ammoniacale d'anhydride arsénieux additionnée d'acide acétique, qu'il ajoute à une solution de chlorure de baryum, il obtient un composé de formule $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.

L'arsénite monobarytique $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Aq}$ (Aq. variant de 33 à $36\text{H}_2\text{O}$) est considéré par Perper (1894) comme étant le seul composé résultant soit de l'action de l'eau de baryte en excès sur une solution aqueuse d'anhydride arsénieux, soit de l'addition de chlorure de baryum en excès à une liqueur ammoniacale d'anhydride arsénieux, ou à un arsénite de potassium. Rushton (1932) n'a pas réussi à précipiter un corps pur en mélangeant directement des solutions concentrées d'anhydride arsénieux et chaudes de baryte.

4. **AUTRES ARSÉNITES.** — Reichard (1894) a préparé un arsénite acide $\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ en traitant une solution concentrée de nitrate de baryum par un excès d'arsénite acide de potassium ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$) alors que Filhol (1848) a mis en évidence un sel de formule $2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par ébullition du filtrat résultant du lavage de l'arsénite monobarytique. Story et Anderson (1924) devaient retrouver ce même arsénite en faisant agir de l'hydroxyde de baryum sur de l'anhydride arsénieux.

B. Arsénites de strontium. — 1. **ARSÉNITE TRISTRONTIQUE** $3\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Malgré divers essais, Moretti (1813) n'a pu l'isoler en mélangeant de la strontiane à de l'anhydride arsénieux en solution et Stavenhagen (1895) a obtenu un composé un peu plus basique en ajoutant du chlorure de strontium à de l'orthoarsénite de potassium.

2. **ARSÉNITE BISTRONTIQUE** $2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — En ajoutant à une liqueur alcoolique de chlorure de strontium, une solution aqueuse d'anhydride

arsénieux et en lavant à l'alcool, Stavenhagen (1895) prépare un sel de composition non constante mais auquel il attribue la formule $2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 100° .

3. ARSÉNITE MONOSTRONTIQUE $\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — La double décomposition entre un métaarsénite d'ammonium et un sel de strontium fournit à Stein (1850), après évaporation, un arsénite monostrontique tétrahydraté, qui perd une molécule d'eau à 100° . Stavenhagen (1895) en appliquant cette méthode n'a pas retrouvé ce sel.

4. AUTRES ARSÉNITES. — Rushton (1932) par addition de strontiane à une solution sursaturée d'anhydride arsénieux obtient un composé de formule $2\text{SrO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$ et Reichard (1894, 1898 et 1902) par action d'une solution de nitrate de strontium sur l'arsénite acide de potassium prépare le sel $3\text{SrO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$.

C. *Arsénites de calcium*. — 1. ARSÉNITE TRICALCIQUE $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Kühn (1852) le prépare en ajoutant à une solution bouillante d'anhydride arsénieux un grand excès d'eau de chaux. Stavenhagen (1895) l'obtient de même ainsi que par double décomposition entre une solution à 1 p. 100 de chlorure de calcium et de l'orthoarsénite de potassium.

En mélangeant des quantités équimoléculaires d'anhydride arsénieux et de chaux qu'il porte à 300° , Tammann (1926) conclut à la formation d'un arsénite tricalcique; Rushton (1932) précipite un composé caractérisé par un rapport $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3$ légèrement inférieur à 3 en ajoutant une solution aqueuse et froide d'anhydride arsénieux à de l'eau de chaux en excès.

2. ARSÉNITE BICALCIQUE $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — Simon (1837) décrit ce sel comme résultant soit de la double décomposition de l'arsénite d'ammonium par une solution de chlorure de calcium ou de sulfate de calcium, soit de l'addition d'un excès de chaux fraîchement préparée à une solution aqueuse d'anhydride arsénieux. Il le considère comme ayant trois demi-molécules d'eau.

Stein (1850) en traitant par une quantité insuffisante d'anhydride arsénieux le mélange $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, résultant de l'addition d'une solution aqueuse d'anhydride arsénieux à de l'eau de chaux, isole le monohydrate, alors que Stavenhagen (1895) en utilisant le même procédé obtient à 105° le sel anhydre. Story et Anderson (1924) ont attribué la formule $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au corps qu'ils ont trouvé.

3. ARSÉNITE MONOCALCIQUE $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. — D'après Simon (1837), il apparaît en traitant une solution de chlorure de calcium, par une solution bouillante ammoniacale saturée d'anhydride arsénieux. Cet auteur le considère à une demi-molécule d'eau quand il est séché à l'air et

anhydre à 100°. Stavenhagen (1895) l'obtient de la même façon ainsi que par précipitation à chaud d'une solution de chlorure de calcium par une solution d'arsénite acide d'ammonium, et addition d'ammoniaque. Filhol (1848) ne réussit pas à isoler un sel pur par précipitation d'un sel de calcium par des arsénites alcalins. Selon Perper (1897), il n'existe que le composé $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$ (aq variant de 5 à 11 molécules d'eau) qu'il prépare soit par action des solutions très diluées de chlorure de calcium et d'anhydride arsénieux ammoniacal en présence d'alcool, soit en mélangeant lentement par agitation des solutions relativement concentrées de chlorure de calcium et d'anhydride arsénieux dans l'ammoniaque.

Story et Anderson (1924) signalent un sel $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ tandis que Rushton (1932) précipite un arsénite monocalcique ayant toutefois un excès de chaux, en utilisant des solutions froides d'anhydride arsénieux et d'eau de chaux.

4. AUTRES ARSÉNITES. — Stein (1850) et Wach (1825 et 1830) ont isolé un composé $3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par addition d'anhydride arsénieux à l'arsénite bicalcique. Ils décelèrent toutefois au microscope des cristaux d'anhydride arsénieux octaédriques dans ce sel. En refaisant cette préparation, Stavenhagen (1895) note également la présence de ces cristaux d'anhydride arsénieux octaédriques.

Reichard (1894), par double décomposition d'une solution concentrée de chlorure de calcium, par l'arsénite acide de potassium, obtient le même sel $3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui perd une molécule d'eau à 100°. Par addition d'eau de chaux, à une solution saturée d'anhydride arsénieux et évaporation de la solution jusqu'à apparition d'un précipité, Rushton (1932) isole un sel un peu plus acide que $\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les arsénites alcalino-terreux trouvés par les différents auteurs réunis et classés selon eux en ortho-, pyro- et métaarsénites.

L'historique que nous venons de présenter montre que si de très nombreux sels ont été préparés diverses contradictions apparaissent quant aux résultats obtenus. De plus, la plupart des auteurs n'ont pas précisé leur mode opératoire, d'où la difficulté de reprendre leurs essais. Il nous a donc paru indispensable de décrire avec soin les conditions expérimentales de nos préparations avant d'en exposer les résultats.

Ortho	tri	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2, \text{Stavenhagen,} \\ \text{Rushton.} \end{array} \right.$	$\text{Sr}(\text{AsO}_3)_2, \text{Moretti,}$ Stavenhagen.	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2, \text{Kühn,}$ Stavenhagen.
	bi :			$\text{Ca}_2(\text{HAsO}_2)_2, \text{Stein.}$
	mono	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2 + \text{aq} \\ \text{aq} = (33-36) \text{H}_2\text{O, Perper.} \\ \text{Ba}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2, \text{Bloxam.} \end{array} \right.$		$\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_3)_2 + \text{aq}$ $\text{aq} = (5-11) \text{H}_2\text{O,}$ Perper.
Pyro		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O, Stein.} \\ 8\text{H}_2\text{O, Stavenhagen.} \end{array} \right.$	$\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O à}$ $100^\circ, \text{Stavenha-}$ gen.	$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O, Si-}$ mon. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5 \text{ à } 100^\circ, \text{Sta-}$ venhagen.
		$\text{à } 100^\circ \text{ Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O, Stein et}$ Stavenhagen.		
		$\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_5, \text{Filhol.}$		
Méta	normal	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O.} \\ \text{Filhol.} \\ \text{Bloxam.} \\ \text{Stavenhagen.} \end{array} \right.$	$\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O,}$ Stein. $\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O à}$ $100^\circ, \text{Stein.}$	$\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O, Si-}$ mon, Stavenhagen. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2, \text{Story et}$ Anderson. Rushton.
	basique	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba}(\text{OH})\text{AsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O, Sto-} \\ \text{ry et Anderson.} \end{array} \right.$		$\text{Ca}(\text{OH})\text{AsO}_2, \text{Story et}$ Anderson.
	$3/2$	$\left\{ \right.$	$3\text{SrO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3, \text{Rei-}$ chard.	$3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O,}$ Stein, Wach, Rei- $\text{chard et Stavenha-}$ gen.
	$2/3$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O, Sto-} \\ \text{ry et Anderson, Filhol.} \end{array} \right.$	$2\text{SrO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3, \text{Rush-}$ ton.	
	$1/2$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{BaO}_2 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3, \text{Reichard.} \end{array} \right.$		$\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3, \text{Rushton.}$

CHAPITRE II

Etude des systèmes $\text{MeO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1. **Introduction.** — L'étude de tels systèmes exige la préparation de toute une série de solutions en équilibre avec les divers sels pouvant résulter de l'action de l'anhydride arsénieux sur la base en présence d'eau.

Etant données les faibles solubilités des oxydes alcalino-terreux et de l'anhydride arsénieux, il n'est pas possible de préparer ces mélanges en partant des solutions des produits étudiés, et nous avons dû opérer sur leurs suspensions aqueuses, ce qui nécessite plus de temps pour réaliser les équilibres par suite des enrobages qui peuvent se produire.

2. Matières premières. — Nous avons utilisé les produits commerciaux, toutefois il convient de signaler que nous avons soumis les hydroxydes de baryum et de strontium à une purification qui élimine leurs carbonates avant leur emploi.

Il suffit de les dissoudre dans de l'eau chaude que l'on porte à l'ébullition, de filtrer, puis de faire recristalliser la solution. Les cristaux sont ensuite séparés de leurs eaux mères, séchés et conservés à l'abri de l'air. Le dosage d'un échantillon nous fournit le pourcentage d'oxyde de baryum et de strontium qu'il contient.

La chaux est préparée par chauffage, dans un four à moufle porté à 950° , d'un carbonate très pur, puis refroidissement à l'abri de l'air. On recueille une chaux légère s'éteignant très facilement par l'eau.

L'eau employée est distillée, puis dégazée par ébullition immédiatement avant son emploi afin qu'elle ne constitue pas un agent de carbonatation.

L'anhydride arsénieux pur utilisé provient d'un même échantillon conservé dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Il est toutefois vraisemblablement constitué d'un mélange des trois variétés allotropiques (octaédrique, monoclinique, et vitreuse) qui ont chacune leur propre solubilité, d'ailleurs mal connue. Ainsi pour la variété octaédrique, qui constitue la forme stable, Winkler (1885) indique 1,72 p. 100, Story et Anderson (1923) 2,05 p. 100 à 25° , 5,62 p. 100 à 75° , Garrett, Holmes, Laube (1940) 2,047 p. 100 à 25° , Tourky et Mousa (1949) 2,11 p. 100.

D'après Claudet (1868) la solubilité de l'anhydride arsénieux monoclinique passerait de 1,75 p. 100 (après 24 heures d'agitation) à 1 p. 100 (après 4 mois), que les cristaux soient broyés ou non. Quant à l'anhydride amorphe, il fournit des solutions instables qui abandonnent peu à peu des cristaux octaédriques ayant la solubilité indiquée plus haut. Winkler (1885) lui attribue néanmoins une solubilité propre de 3,3 p. 100 et Büchner (1873) une de 3,33 p. 100.

Tous ces auteurs sont d'accord pour signaler que la détermination de ces mesures est délicate car la dissolution de l'anhydride arsénieux, quelle que soit sa forme, est difficile et l'équilibre ne s'atteint que très lentement.

De plus, les solutions demeurent volontiers en sursaturation par rapport à la solubilité de la variété stable octaédrique et même, lorsque celle-ci commence à cristalliser, cet état de faux équilibre n'est pas immédiatement rompu.

Cette difficulté d'obtenir des solutions nettement définies est confirmée par certains résultats obtenus dans le domaine acide.

3. Etablissement des équilibres. — Pour faciliter la dissolution de l'anhydride arsénieux dans l'eau fraîchement bouillie, celui-ci est introduit quelque vingt-quatre heures avant l'addition des hydroxydes de baryum ou de strontium et de l'oxyde de calcium dans les flacons utilisés. Ceux-ci étaient en nickel, argent ou rhodolène. L'attaque des récipients en verre par les bases alcalino-terreuses est en effet loin d'être négligeable et peut donner lieu à des causes d'erreur (H. Guérin, 1941).

Enfin, l'air pouvant oxyder nos préparations, comme nous le verrons page 288, nous avons été amené à le déplacer des bouteilles par de l'azote. Notons que les bouchons de caoutchouc utilisés pour la fermeture ont été préalablement privés de soufre, par ébullition prolongée dans une solution de soude à 5 p. 100.

Les équilibres à la température ordinaire et à 60° sont réalisés par agitation dans un appareil rotatif tournant à une vitesse moyenne de 40 tours/minute, soit dans l'air ambiant, soit dans une étuve électrique maintenue à $60^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

La stabilisation des essais s'obtient assez rapidement et n'excède généralement pas un mois. Au début de notre étude, elle a été contrôlée par l'analyse d'échantillons à intervalles réguliers. Par la suite, nous avons constaté que les transformations cristallines sont généralement assez nettes pour permettre de suivre les réactions et voir quand elles sont terminées.

4. Détermination des phases solides et liquides. — La séparation des phases liquides et solides est obtenue par filtration en évitant le contact prolongé de l'air (surtout pour les composés basiques) et, dans le cas des essais préparés à 60° , le refroidissement des solutions.

Les phases solides sont soigneusement essorées sur plaques poreuses mais ne peuvent être séchées à l'air ni en dessiccateur à acide sulfurique sans risquer d'être carbonatées ou déshydratées partiellement; nous ne pouvons pas, d'autre part, éliminer la solution qui les imprègne par lavage car l'étude des propriétés des sels obtenus nous montrera qu'ils sont solubles.

Pour définir les composés ainsi formés, nous avons employé la méthode d'analyse indirecte de Schreinemakers (1893) dite « méthode des restes », que nous rappellerons brièvement.

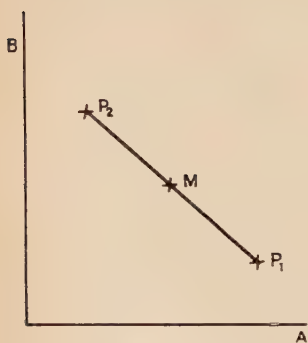


Fig. a.

Le système étudié étant ternaire et la pression et la température demeurant constantes, sa variance v est ici d'après la règle des phases :

$$v = n - \varphi \quad v = 3 - 2 = 1$$

ce qui revient à dire qu'un solide de composition définie peut être en équilibre avec des solutions de compositions variables. Par contre, lorsqu'un second sel apparaît, la variance devient nulle et la solution a alors une composition fixe, correspondant au point de transition entre les deux sels à la température des essais.

Soient deux corps formés des deux constituants A et B et d'eau. Si, sur un diagramme de coordonnées rectangulaires, on porte en abscisses les pourcentages de A et en ordonnées ceux de B (la teneur en eau étant donnée par la formule $100 - (p. 100 \text{ de A} + p. 100 \text{ de B})$, ils seront figurés par des points P_1 et P_2 (fig. a).

Tout mélange de ces deux corps est représenté par un point M de la

droite P_1P_2 tel que $\frac{P_1M}{MP_2} = \frac{m_2}{m_1}$ (m_1 et m_2

étant les masses des produits formant le mélange). Supposons qu'un composé C existe en équilibre avec des solutions représentées par la courbe S_1 et considérons en particulier la solution σ_1 et un mélange constitué par une certaine quantité de sel C imprégné de cette solution : un tel mélange appelé *reste* aura un point figuratif R_1 et la droite σ_1R_1 passera par le point C. Soit une autre solution σ_2 et un reste R_2 comportant une certaine quantité de C, mélangé à cette solution σ_2 ; la droite σ_2R_2 passe également par C. Ce point C, représentatif du sel solide en équilibre avec σ_1 et σ_2 et plus généralement avec les solutions représentées par la courbe S_1 , est donc à l'intersection de ces deux droites (fig. b).

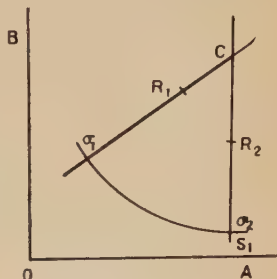


Fig. b.

Si, en conséquence, on analyse d'une part les solutions σ_1 et σ_2 et d'autre part les restes R_1 et R_2 , nous serons à même de déduire la composition du sel C en équilibre avec les solutions représentées par S_1 , par le tracé des droites σ_1R_1 et σ_2R_2 .

Pratiquement, on ne se limitera pas à étudier deux restes et deux solutions, mais tout un ensemble et le faisceau de droites σ_nR_n permettra de connaître plus ou moins exactement la position du point C. Ce composé sera d'autant mieux défini que nous aurons fait les déterminations de R_1, R_2, R_n sur des restes fortement essorés.

Chaque sel sera ainsi déterminé par un ensemble de droites convergentes, limité à la base par des courbes de solubilité. L'intersection de deux de ces courbes correspond à un point de transition représentant

la composition de la solution unique en équilibre avec tous les mélanges de C_1 et de C_2 (fig. c).

En fait, cette construction graphique n'est applicable que si l'angle formé par le faisceau des droites $\sigma_n R_n$ est assez ouvert.

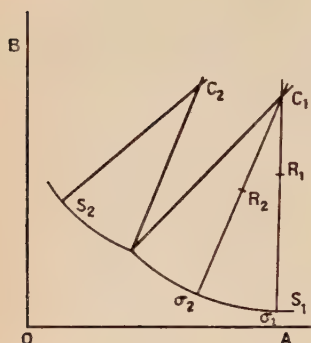


Fig. c.

Or, précisément dans le cas de nos arsénites, les domaines d'existence des différentes phases sont peu étendus et il est à peu près impossible d'utiliser une telle méthode. Mais si la méthode des restes perd dans nos recherches une partie de son intérêt, pour déterminer exactement la composition des sels en équilibre, et plus spécialement leur hydratation, elle permet toutefois, par son principe même de suivre les variations de composition des solutions et des précipités et d'en déduire la nature des divers composés en équilibre.

Quant à la représentation des résultats, nous pensons utile de substituer à la représentation habituelle les diagrammes construits de la façon suivante :

Nous continuerons à porter en abscisses les teneurs en anhydride arsénieux et en ordonnées celles des bases alcalino-terreuses ; les solutions sont alors indiquées comme de coutume.

Quant aux restes, nous les caractérisons par leur rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ et nous portons la valeur de ces rapports sur une droite DD' tracée parallèlement à la ligne des abscisses, à une distance convenable de cet axe (fig. d).

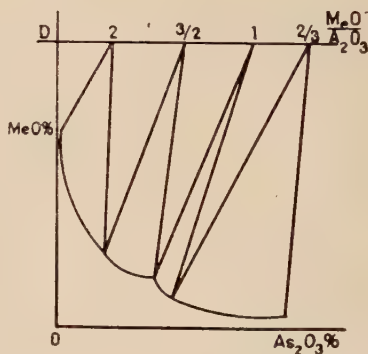


Fig. d.

Dans ces conditions, à chaque sel correspond un faisceau de droites convergeant au point représentatif de son rapport stœchiométrique et, aux mélanges, un éventail ayant comme sommet la composition de la solution caractérisant le point double. Nous verrons que l'analyse des restes malgré les soins apportés à leur détermination ne fournit que des résultats voisins du rapport théorique et de ce fait, ne donne pas de faisceaux convergeant exactement vers les valeurs de ces rapports.

5. **Méthodes analytiques.** — Les analyses que nous avons à effectuer comportent les dosages des bases alcalino-terreuses : BaO, SrO, CaO et de l'arsenic sous forme d'anhydride arsénieux et d'anhydride arsénique (une certaine oxydation pouvant se produire).

Ces méthodes de dosage sont classiques. Précisons toutefois que le baryum est dosé gravimétriquement sous forme de sulfate, de même que le strontium, mais en opérant pour celui-ci la précipitation en milieu alcoolique dilué 1/1 ; le calcium d'abord obtenu sous forme d'oxalate est directement transformé en sulfate par quelques gouttes d'acide sulfurique sur l'oxalate, on sèche à 100°, puis on calcine.

Le dosage de l'arsenic As^{3+} s'opère par volumétrie à l'aide d'une solution d'iode décimormale et celui d' As^{5+} par la méthode de Fleury (1920) qui consiste à réduire As^{5+} en As^{3+} par de l'iodure de potassium en milieu acide (10 p. 100), à éliminer l'iode formé par du thiosulfate de sodium, et à oxyder ensuite As^{3+} par une solution d'iode en milieu bicarbonaté.

Les densités des solutions très voisines de celle de l'eau ne sont pas notées dans les tableaux résumant nos résultats. Leurs pH ont été déterminés très rapidement à l'aide de l'appareil colorimétrique de Bruère, cette méthode ne nous a fourni que des résultats approximatifs car les tubes témoins nous intéressant sont gradués colorimétriquement de 0,4 en 0,4 unité et le colorant universel RP réservé à cette zone donne avec nos échantillons, des teintes difficilement comparables avec l'échelle de référence. Par la suite quelques mesures ont pu être faites à l'aide du pH-mètre Heito. Les arsénites alcalino-terreux étant pour la plupart bien cristallisés, nous avons pu recouper les résultats obtenus par les analyses par ceux des examens microscopiques.

Enfin, nous avons tenu à confirmer nos conclusions par des radiogrammes des diverses phases caractérisées.

6. **Résultats obtenus.** — A. ARSÉNITES DE BARYUM. — Les résultats obtenus au cours des essais opérés, d'une part, à la température ambiante, d'autre part, à 60°, sont reportés dans les tableaux I et II et sur les graphiques 1, 2 et 2 bis.

TABLEAU I

Système $\text{BaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 20° .

Nos	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	BaO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	BaO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	BaO As ₂ O ₃	
1	BaO + As ₂ O ₃	7,8	0,17	2,94	25,74	53,11	0,62	2BaO.3As ₂ O ₃ en présence d'une solution sursaturée.
2			0,18	2,58	21,04	43,07	0,62	
3		8	0,16	1,97	11,2	79,58	0,18	As ₂ O ₃ + 2BaO.3As ₂ O ₃ .
4			0,15	1,94	13,5	57,12	0,3	
5			0,16	1,88	25	51,1	0,63	
6			0,18	1,32	26,7	51,54	0,66	
7			0,22	1,15	23,18	43,83	0,64	2BaO.3As ₂ O ₃ .
8			0,17	0,99	25,78	53,2	0,62	
9		8,4	0,29	0,57	24,2	47,3	0,66	
10		8,8-9,2	0,52	0,73	26,41	47,59	0,71	2BaO.3As ₂ O ₃ + BaO.As ₂ O ₃ .
11			0,54	0,74	22,13	34,95	0,81	
12			0,54	0,75	25,75	38,02	0,87	
13		9,2	0,53	0,70	27,46	36,4	0,97	BaO.As ₂ O ₃ .
14			0,49	0,61	30,4	38,07	1,0	
15			0,51	0,58	24,96	33,67	0,95	
16			0,52	0,54	25,59	30,87	1,06	
17			0,59	0,55	30,25	34,29	1,13	
18			0,59	0,55	32	32,44	1,27	
19			0,60	0,56	32,82	27,46	1,54	BaO.As ₂ O ₃ + 2BaO.As ₂ O ₃ .
20			0,60	0,55	38,29	24,58	1,61	
21			0,61	0,56	35,04	24,79	1,83	
22			0,58	0,52	36,94	23,55	2,02	
23			0,91	0,11	38,45	24,19	2,05	
24			1,01	0,094	36,98	24,27	1,99	
25			1,15	0,097	38,13	24,33	2,02	
26			1,51	0,08	34,97	22,68	1,98	
27			1,75	0,05	37,06	22,49	2,12	
28			2,23	0,049	35,29	21,31	2,13	2BaO.As ₂ O ₃ .
29			2,54	0,045	34,31	21,53	2,05	
30			2,73	0,05	37,31	22,71	2,12	
31			3,04	0,05	34,35	20,53	2,15	
32			3,4	0,05	42,27	17,85	2,3	
33			4,59	0,05	36,58	21,53	2,19	

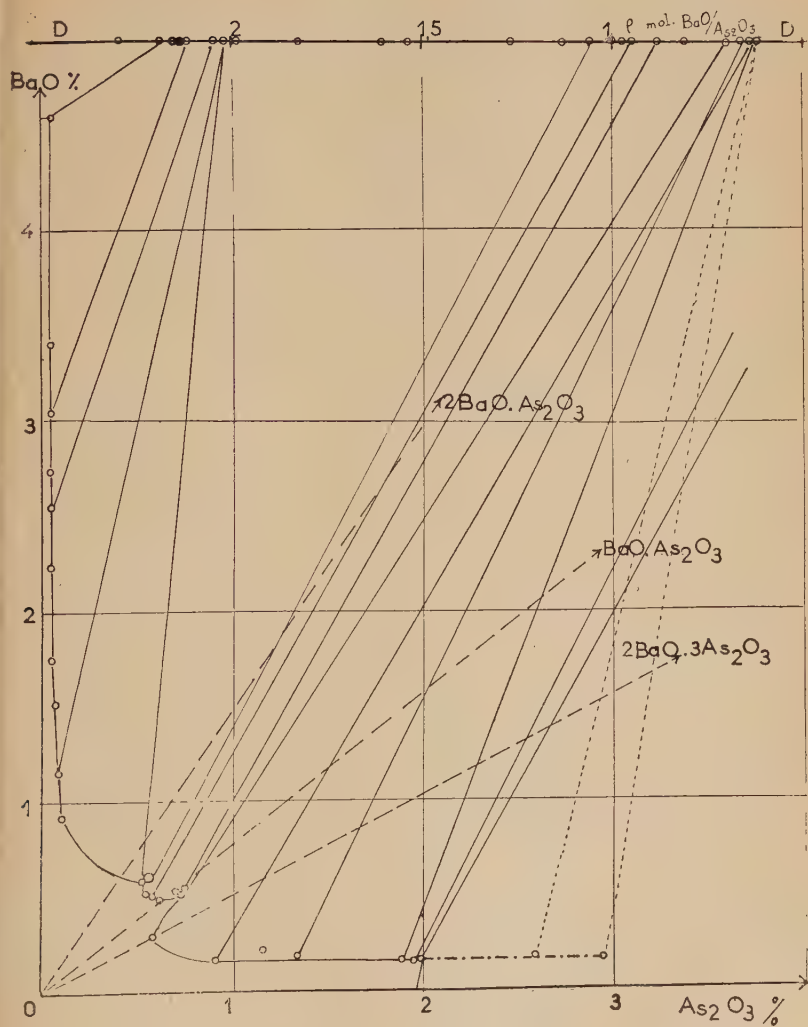


Fig. 1.

TABLEAU II. — *Système BaO — As₂O₃ — H₂O à 60°.*

N ^{os}	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	BOa p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	BaO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	BaO As ₂ O ₃	
1	Sol. de baryte		0,17	5,3		96,3		As ₂ O ₃ .
2	+ sol. As ₂ O ₃	7,2	0,38	5,6		68,8		
3	»		0,42	5,7	7,2	78,4	0,11	As ₂ O ₃ + 2BaO.3As ₂ O ₃ .
4	»	8	0,45	5,4	27,97	56,96	0,62	
5		8-8,2	0,44	5,3	21,07	43,03	0,63	
6			0,32	4,21	28,23	56,10	0,64	
7	BaO + As ₂ O ₃		0,25	3,85	29,68	57,06	0,67	
8		8,2-8,4	0,23	3,57	25,45	51,26	0,64	
9			0,24	3,2	20,12	40,5	0,64	
10			0,24	3,01	27,9	55,31	0,65	2BaO.3As ₂ O ₃ .
11			0,23	2,85	26,18	51,07	0,66	
12			0,19	1,97	14,37	28,91	0,64	
13		8,4-8,8	0,19	1,82	18,33	35,47	0,66	
14			0,20	1,64	19,5	35,12	0,67	
15			0,44	0,83	21,77	43,55	0,64	
16			0,51	0,75	25,20	42,46	0,76	
17			0,52	0,75	26,08	43,04	0,78	2BaO.3As ₂ O ₃
18			0,50	0,75	27,08	43,32	0,8	+ BaO.As ₂ O ₃ .
19		8,8-9,2	0,58	0,82	32,87	41,78	1	Eq. mét.
20			0,53	0,82	28,82	37,28	0,99	Eq. mét.
21			0,50	0,79	38,83	43,80	1,02	Eq. mét.
22			0,50	0,74	27,48	35,04	1,01	BaO.As ₂ O ₃ .
23			0,53	0,73	27,92	35,87	1,003	
24			0,54	0,71	29,42	37,84	1,002	
25			0,62	0,67	35,84	45,58	1,01	Eq. mét.
26			0,58	0,67	38,62	42,02	1,18	
27			0,58	0,69	38,92	38,03	1,26	BaO.As ₂ O ₃
28			0,58	0,68	35,57	35,04	1,3	+ 3BaO.2As ₂ O ₃ .
29			0,58	0,61	41,4	47,2	1,46	
30			0,55	0,53	38,9	35	1,43	
31			0,55	0,43	36,6	32,15	1,46	
32			0,56	0,41	34,27	29,22	1,5	
33			0,63	0,38	34,8	29,4	1,52	
34			0,77	0,33	37,62	31,83	1,5	3BaO.2As ₂ O ₃ .
35			0,83	0,32	37,03	32,67	1,46	
36			0,88	0,31	36,42	31,86	1,47	
37			1,18	0,27	43,55	36,01	1,56	
38			1,27	0,27	38,18	32,18	1,5	
39			1,52	0,28	41,91	36,67	1,47	3BaO.2As ₂ O ₃ + 2BaO.
40			1,59	0,28	31,8	23,7	1,7	As ₂ O ₃ .
41			1,52	0,26	50,08	31,51	2,05	
42			2,6	0,12	48,36	30,37	2,05	
43			2,9	0,14	54,22	34,92	2,0	
44			3,02	0,15	51,45	32,33	2,05	
45			3,6	0,12	50,88	32,07	2,04	
46			5,16	0,11	49,38	30,68	2,07	2BaO.As ₂ O ₃ .
47			8	0,13	46,84	29,42	2,05	
48			10,9	0,15	50,05	29,82	2,16	
49			11,9	0,13	53,31	31,93	2,15	
50			12,9	0,13	48,57	26,65	2,35	
51			13,6	0,15	52,2	27,9	2,3	
52			17	0,19	54,3	29,9	2,34	
53			18,3	0,18	49,07	24	2,6	2BaO.As ₂ O ₃ + Ba(OH) ₂
54			18,3	0,18	45,4	20,26	2,9	8H ₂ O.

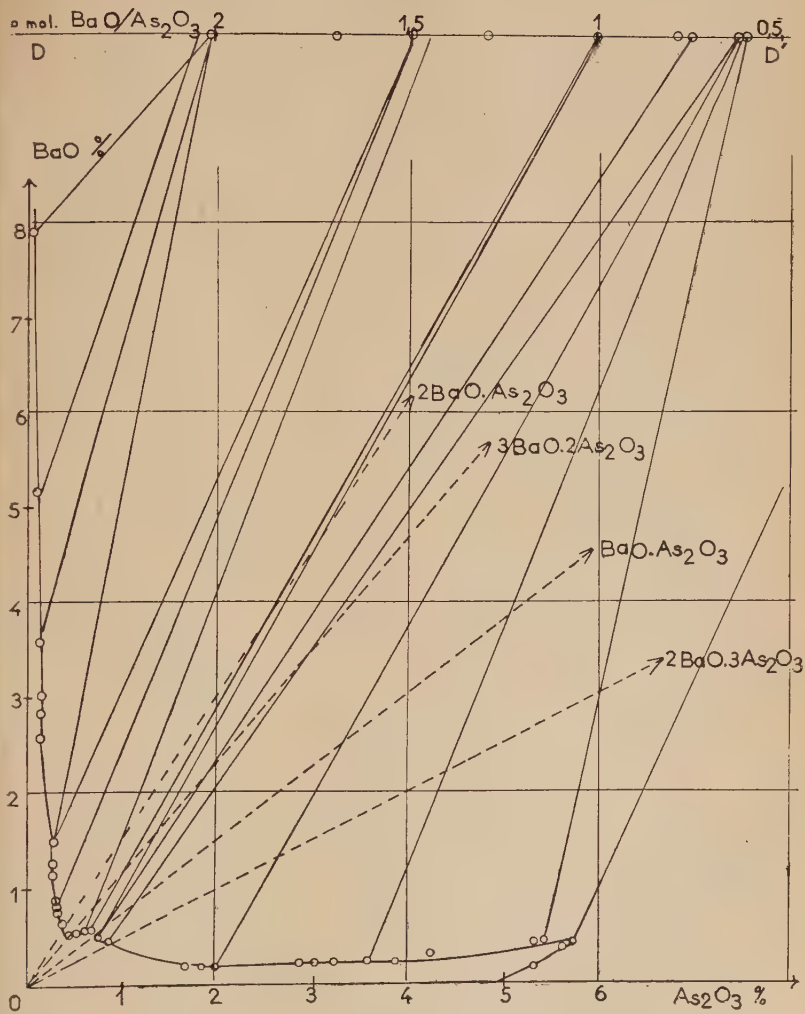


Fig. 2.

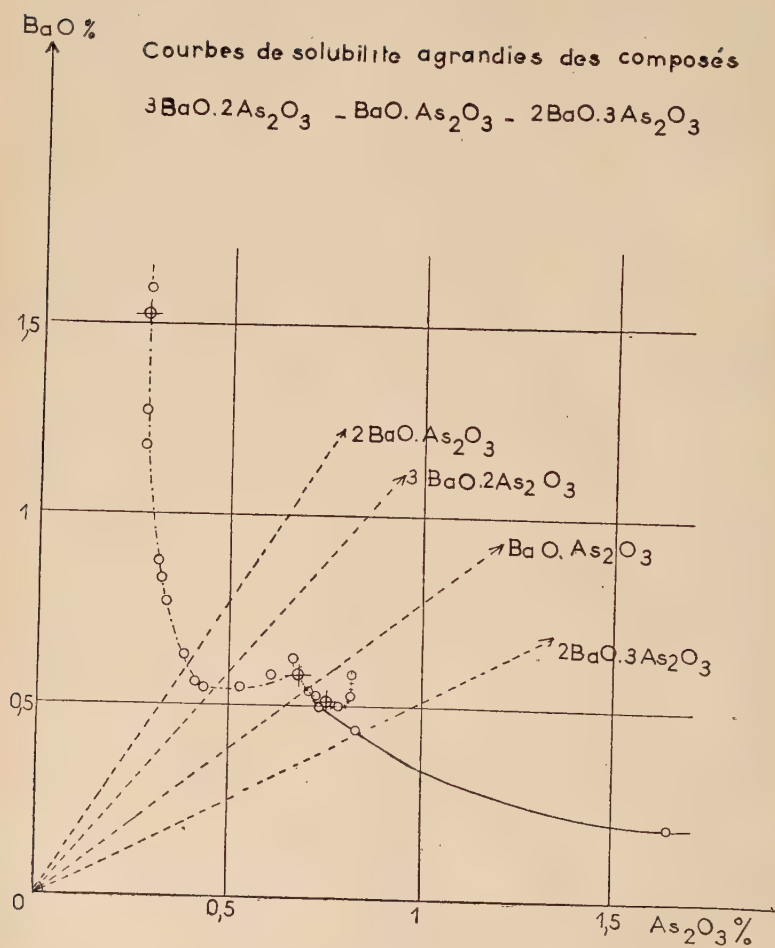


Fig. 2 bis.

Ils permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. A 20°. — Les différents composés isolés ont des domaines d'existence compris entre les limites suivantes :

	BaO	As ₂ O ₃
2BaO.3As ₂ O ₃ .nH ₂ O	0,15 0,54	1,97 0,75
BaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O	0,59	0,55
2BaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O	3,74 (20°) 4,5 (25°)	0,05

2. A 60°. — Les résultats obtenus diffèrent des précédents par l'apparition d'un nouveau composé s'intercalant entre l'arsénite monobarytique et l'arsénite bibarytique : le biarsénite tribarytique (3BaO.2As₂O₃.nH₂O) non signalé jusqu'ici. Les domaines des sels isolés sont alors limités par des solutions de compositions suivantes :

	BaO	As ₂ O ₃
2BaO.3As ₂ O ₃ .nH ₂ O	0,42	5,7
BaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O	0,51	0,75
3BaO.2As ₂ O ₃ .nH ₂ O	0,58	0,68
2BaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O	1,52 18,32	0,28 0,18-0,12

A ces résultats, il est nécessaire d'ajouter les commentaires suivants :

1. — Nous avons fait figurer dans le tableau I les résultats des essais 1 et 2 qui mettent en évidence une sursaturation marquée de la solution en anhydride arsénieux même après une agitation de 2 à 3 mois et dans le tableau II ceux des essais 19, 20, 21 et 25 caractérisant l'arsénite monobarytique en équilibre métastable.

2. — L'examen du tableau I indique que trois composés stables ont été isolés :

a) Le triarsénite bibarytique 2BaO.3As₂O₃ qui se présente à l'observation microscopique en longues aiguilles fines enchevêtrées ou groupées en pinceaux ou encore en nodules fibreux.

b) L'arsénite monobarytique BaO.As₂O₃ cristallisé en aiguilles plus larges que dans les cas précédents.

c) L'arsénite bibarytique $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ qui apparaît en gros cristaux réfringents fréquemment cassés ou arrondis par l'agitation.

3. — A 60° , nous retrouvons ces trois sels, mais si le triarsénite bibarytique a le même aspect qu'à 20° , l'arsénite monobarytique est formé de belles tables plus ou moins clivées longitudinalement et altérées et l'arsénite bibarytique est devenu microcristallin. Quant au biarsénite tribarytique, il cristallise en bâtonnets tronqués.

4. — Pour l'étude de la partie très acide, plus particulièrement à 60° , nous avons été amené à modifier la technique habituelle de préparation de nos essais, d'une part pour faciliter la dissolution de l'anhydride arsénieux, d'autre part pour éviter l'oxydation de l'arsénite formé. En effet, même en prenant la précaution d'introduire de l'azote dans les bouteilles et bien que le milieu soit considéré comme acide, l'oxydation est importante comme nous le verrons plus loin et nous n'avons pu éviter les rentrées d'air lorsque l'agitation est prolongée. Nous partons alors de solutions d'anhydride arsénieux obtenues à des températures supérieures (entre 80 et 100°) contenant de 7 à 8 p. 100 d'anhydride arsénieux et de baryte cristallisée ou mieux d'une solution saturée à 60° préparée dans la bouteille utilisée pour l'essai.

5. — On notera qu'à 20° tout comme à 60° , le domaine d'existence de l'arsénite monobarytique est très réduit.

6. — Certains essais relatifs au domaine basique : nos 30 à 33 (tableau I) et 48 à 54 (tableau II), présentent des rapports moléculaires supérieurs à 2. Ceci provient du fait que la solution riche en oxyde de baryum imprègne le reste en quantité non négligeable et qu'à 60° il est très difficile de filtrer les ensembles sans éviter un léger refroidissement qui a pour conséquence immédiate de faire cristalliser un peu de la baryte présente dans la solution.

7. — Si le triarsénite bibarytique, les arsénites mono- et bibarytiques ont déjà été signalés, le biarsénite tribarytique caractérisé dans l'étude à 60° est un nouveau sel. Par contre, différents auteurs mentionnent d'autres composés qui ne semblent pas constituer des phases stables entre 20 et 60° . C'est le cas notamment du biarsénite monobarytique $\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ trouvé par Reichard (1894) et de l'arsénite tribarytique : $3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ isolé par Stavenhagen (1895) et par Rushton (1932).

Pour confirmer la non-existence du premier nous avons repris la méthode de préparation indiquée par Reichard. Mais en traitant une solution concentrée de nitrate de baryum par un excès d'arsénite acide de potassium nous avons obtenu des « restes » ayant un rapport moléculaire $\text{BaO}/\text{As}_2\text{O}_3$ variable et ne présentant aucune forme cristalline nette. D'ailleurs les résultats de nos essais montrent que les phases solides caractérisées par des rapports $\text{BaO}/\text{As}_2\text{O}_3$ inférieurs à 0,66 correspondent à des mélanges où les cristaux d'anhydride arsénieux sont

visibles au microscope. Ces résultats ont été confirmés par une étude aux rayons X; on voit alors très nettement les raies caractérisant l'anhydride arsénieux. Quant à l'arsénite tribarytique signalé par divers auteurs, il doit s'agir d'un mélange d'arsénite bibarytique et de baryte. En effet, si nous essayons d'obtenir en présence d'une solution saturée de baryte, un composé moléculaire dont le rapport $\text{BaO}/\text{As}_2\text{O}_3$ soit égal à 3, le précipité est hétérogène et nous avons pu séparer une phase grenue composée essentiellement d'arsénite bibarytique (rapport : 2,6 donc inférieur à 3) et une autre grossièrement cristallisée identifiable à de la baryte presque pure. On pouvait alors se demander si l'arsénite tribarytique isolé par Guérin (1937) en réduisant l'arséniate tribarytique par l'hydrogène était un composé défini. Le radiogramme de ce produit étant nettement différent de ceux de l'oxyde de baryum et de l'arsénite bibarytique, son existence est indiscutablement confirmée et son absence parmi les arsénites que nous avons caractérisés est due à son caractère hydrolysable.

B. ARSÉNITES DE STRONTIUM. — L'ensemble des résultats des essais opérés à 20° et à 60° est consigné sur les tableaux III et IV et porté sur les graphiques 3 et 4.

TABLEAU III. — *Système* $\text{SrO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 20°.

N°s	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	SrO p. 100	As_2O_3 p. 100	SrO p. 100	As_2O_3 p. 100	SrO As_2O_3	
1	$\text{SrO} + \text{As}_2\text{O}_3$	7,2	0,18	2,01	12,53	45,86	0,52	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3$.
2	$\text{Sol. As}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$		0,69	4,61	13,8	26,22	1,01	Eq. mét.
3			0,22	2,4	28,54	56,84	0,95	Eq. mét.
4	$\text{SrO} + \text{As}_2\text{O}_3$		0,18	1,91	27,49	55,21	0,95	
5		7,2	0,16	1,58	21,54	40,55	1,03	
6			0,15	1,47	14,04	26,80	1,00	
7		7,4	0,13	1,01	20,91	42,39	0,94	$\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3$.
8		8,8	0,13	0,89	27,08	52,08	0,99	
9		8,8	0,12	0,46	20,23	38,76	0,99	
10			0,12	0,38	21,78	40,80	1,01	
11		9	0,14	0,21	19,1	34,67	1,05	
12			0,15	0,21	28,43	34,01	1,59	$\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3$.
13			0,14	0,22	33,34	33,84	1,8	
14			0,14	0,15	31,04	29,28	2,02	
15			0,22	0,12	22,46	20,54	2,08	
16			0,55	0,05	38,86	35,07	2,16	$2\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3$.
17			0,65	traces	31,62	26,55	2,2	
18			0,65	"	30,96	20,79	2,8	$2\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sr}(\text{OH})_2.8\text{H}_2\text{O}$.

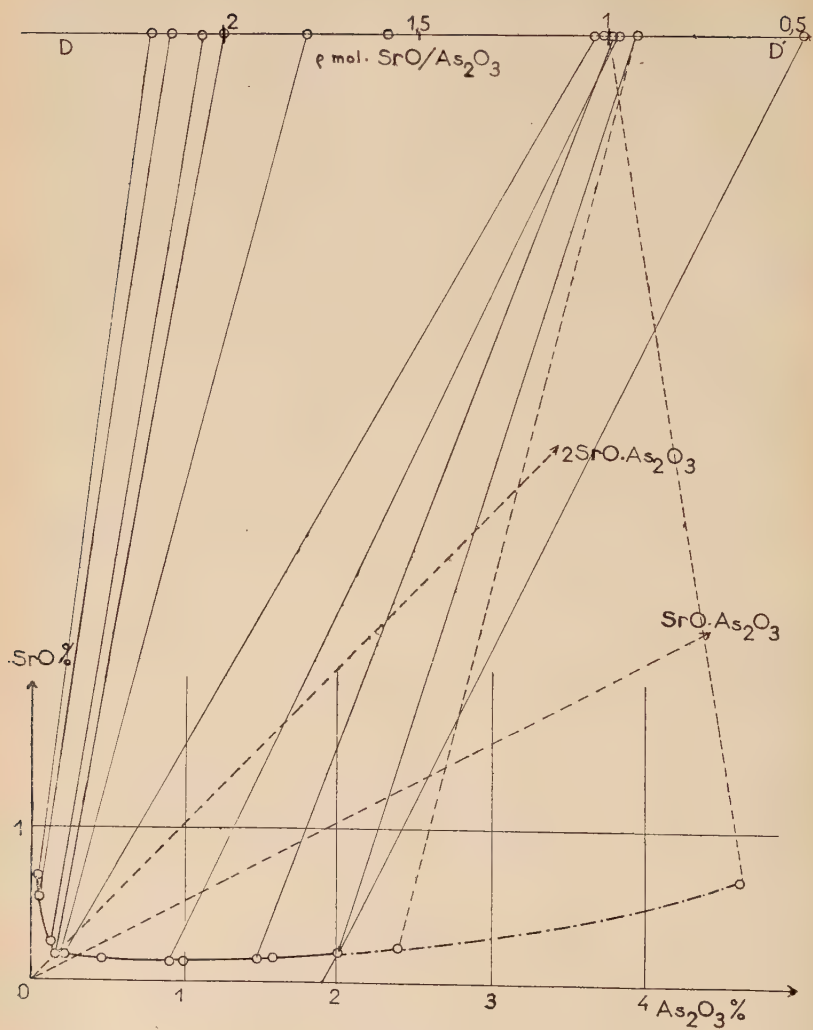


Fig. 3.

TABLEAU IV. — *Système* $\text{SrO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 60° .

Nos	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	SrO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	SrO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	SrO As ₂ O ₃	
1	Sol. As ₂ O ₃ + SrO	7,2	0,21	5,55	0	97,6		As ₂ O ₃ .
2		7,2	0,32	5,6	19,4	69,5	0,53	SrO.As ₂ O ₃ + As ₂ O ₃ .
3	SrO + As ₂ O ₃		0,31	5,01	14,7	28,5	0,99	SrO.As ₂ O ₃ .
4			0,24	3,78	31,8	59,3	1,03	
5		7,4	0,20	2,3	24,07	46,38	0,99	
6		8,4	0,16	1,5	29,59	57,48	0,98	
7		8,4	0,16	0,57	25,75	49,75	0,99	
8		8,8	0,13	0,49	29,24	54,08	1,03	
9			0,15	0,21	30,5	59,9	1,04	
10		9,2	0,16	0,21	33,09	43,56	1,45	SrO.As ₂ O ₃ + 2SrO.As ₂ O ₃ .
11			0,15	0,20	35,38	35,55	1,9	
12			0,15	0,21	36,14	33,80	2,04	2SrO.As ₂ O ₃ .
13			0,22	0,13	36,80	35,02	2,00	
14			0,74	traces	35,93	33,82	2,02	
15			1,75		34,45	31,6	2,07	
16			2,11		36,42	32,31	2,09	
17			2,6		36,26	32,77	2,1	
18			3,1		36,89	30,49	2,9	2SrO.As ₂ O ₃ + Sr(OH) ₂ .8H ₂ O.

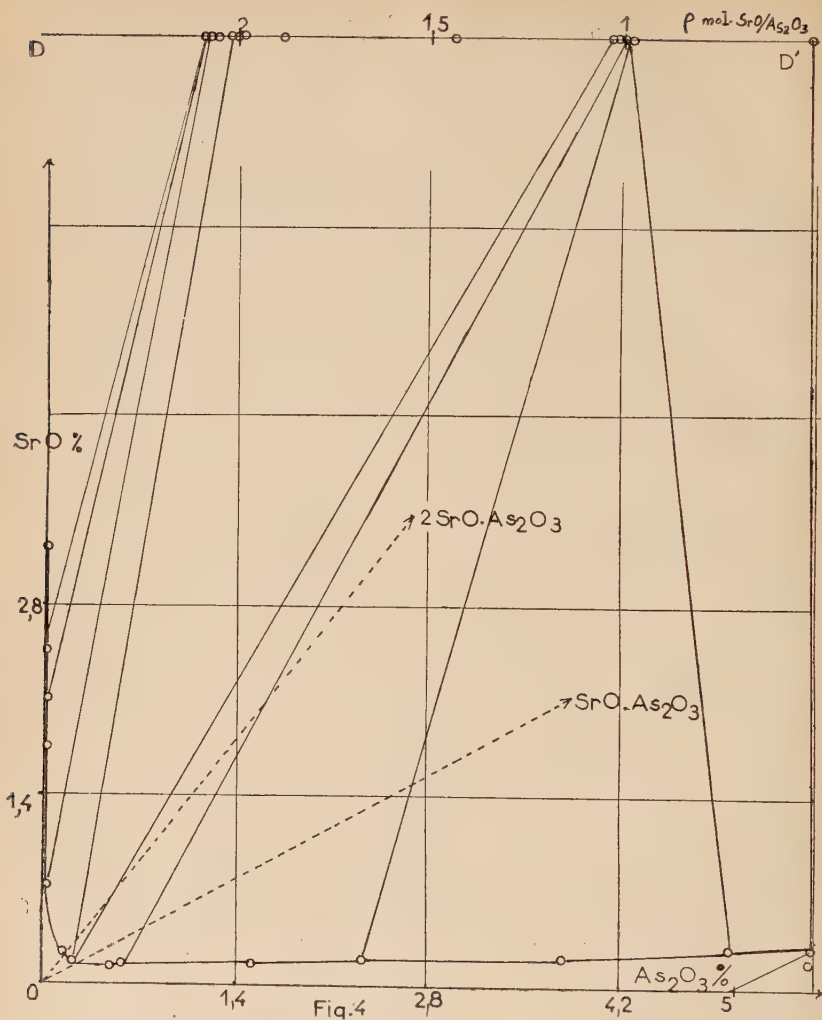


Fig 4.

Ils permettent de déduire les conclusions suivantes :

1. — Des composés identiques ont été isolés à ces deux températures : les arsénites monostrontique microcristallin et bistrontique, formé d'aiguilles groupées en éventails ou en faisceaux, en équilibre au contact de solutions comprises entre :

	20°		60°	
	SrO	As ₂ O ₃	SrO	As ₂ O ₃
SrO . As ₂ O ₃ . nH ₂ O	0,18	2,0	0,32	5,6
2SrO . As ₂ O ₃ . nH ₂ O	0,14-0,15 0,65	0,21-0,22 traces	0,15-0,16 3,1	0,20-0,21 traces

2. — Comme dans le cas des arsénites de baryum, nous avons fait figurer sur les tableaux III et IV les résultats des essais 2 et 3 (tableau III) correspondant à une solution sursaturée en anhydride arsénieux et ceux des essais 16, 17 et 18 (tableau III) et 17 et 18 (tableau IV) qui fournissent des rapports moléculaires supérieurs à 2 en présence de solutions de plus en plus riches en oxyde de strontium, l'explication est la même que dans le cas du baryum.

Signalons qu'après une agitation d'un mois et demi à 20°, un essai préparé à partir d'une solution sursaturée d'anhydride arsénieux a fourni une solution contenant 3,2 p. 100 d'anhydride arsénieux et 0,38 p. 100 d'oxyde de strontium en présence d'un reste constitué uniquement d'anhydride arsénieux. Dans ce cas, non seulement la solution était sursaturée en anhydride arsénieux mais aussi en oxyde de strontium.

3. — Les arsénites que nous avons identifiés avaient déjà été signalés. Nous n'avons par contre caractérisé ni le biarsénite tristrontique $3\text{SrO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ décrit par Reichard (1894) ni le triarsénite bistrontique $2\text{SrO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$ préparé par Rushton (1932) dont le sel de baryum homologue a été isolé (voir p. 269). Les restes correspondant à un rapport moléculaire $\text{SrO}/\text{As}_2\text{O}_3$ inférieur à 1 et parmi lesquels devrait figurer le sel de Rushton donnent tous aux rayons X un même radiogramme où l'on voit apparaître les raies caractéristiques de l'anhydride arsénieux ainsi que celles de l'arsénite monostrontique. Au microscope, ces phases solides révèlent d'ailleurs l'existence de cristaux d'anhydride arsénieux au milieu de microcristaux d'arsénite monostrontique.

Quant à l'arsénite tristrontique déjà considéré par Stavenhagen (1895) comme un mélange du fait que les produits de composition variable qu'il a obtenus avaient parfois des teneurs en SrO plus élevées que la valeur théorique, il ne paraît pas exister en tant que phase stable du diagramme. Comme dans le cas du baryum, lorsque le rapport $\text{SrO}/\text{As}_2\text{O}_3$ des restes est supérieur à 2,2, il est possible de mettre en évidence des cristaux de strontiane à côté d'arsénite bistrontique. L'absence de cet arsénite tribasique préparé par Guérin par réduction de l'arséniate tristrontique par l'hydrogène (1937) s'explique par le caractère hydrolysable de ce sel.

C. ARSÉNITES DE CALCIUM. — L'ensemble des résultats des essais opérés à température ambiante et à 60° est consigné sur les tableaux V et VI et porté sur les figures 5 et 6.

Ils permettent les conclusions suivantes : comme pour les arsénites de strontium, deux sels seulement sont stables à 20 et 60° : ce sont l'arsénite monocalcique et l'arsénite bicalcique, tous deux microcristallins.

Nous indiquons ci-dessous les compositions des solutions qui limitent les domaines d'existence de ces sels :

	20°		60°	
	CaO	As ₂ O ₃	CaO	As ₂ O ₃
CaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O . . . }	0,03	2,0	0,03	4,9
2CaO.As ₂ O ₃ .nH ₂ O . . . }	0,019	0,07	0,019	0,09
	0,11	traces	0,08	traces

1. — La particularité que présente l'oxyde de calcium d'être plus soluble à froid qu'à chaud est nettement mise en évidence dans les solutions les plus alcalines à 20 et à 60°.

TABLEAU V
Système CaO — As₂O₃ — H₂O à 20°.

Nos	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	CaO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	CaO p. 100	As ₂ O ₃ p. 100	CaO As ₂ O ₃	
1	CaO + As ₂ O ₃	7,6	0,03	2,04	14,41	60,5	0,84	As ₂ O ₃ + CaO.As ₂ O ₃ .
2		8,2	0,03	1,12	14,58	52,54	0,97	CaO.As ₂ O ₃ .
3			0,025	0,71	16,29	56,87	1,01	
4		8,2	0,019	0,07	16,27	56,28	1,01	
5			0,019	0,07	17,16	42,52	1,42	CaO.As ₂ O ₃ + 2CaO.As ₂ O ₃ .
6			0,019	0,07	20	43,37	1,6	
7			0,018	0,07	14,37	27,59	1,84	
8		9	0,012	0,09	14,56	25,58	2	2CaO.As ₂ O ₃ .
9			0,022	0,09	15,19	25,48	2,1	
10			0,10	traces	15,38	23,59	2,2	2CaO.As ₂ O ₃ + Ca(OH) ₂ .
11			0,11	»	16,42	22,9	2,5	
12			0,11	»	21,88	19,83	3,8	

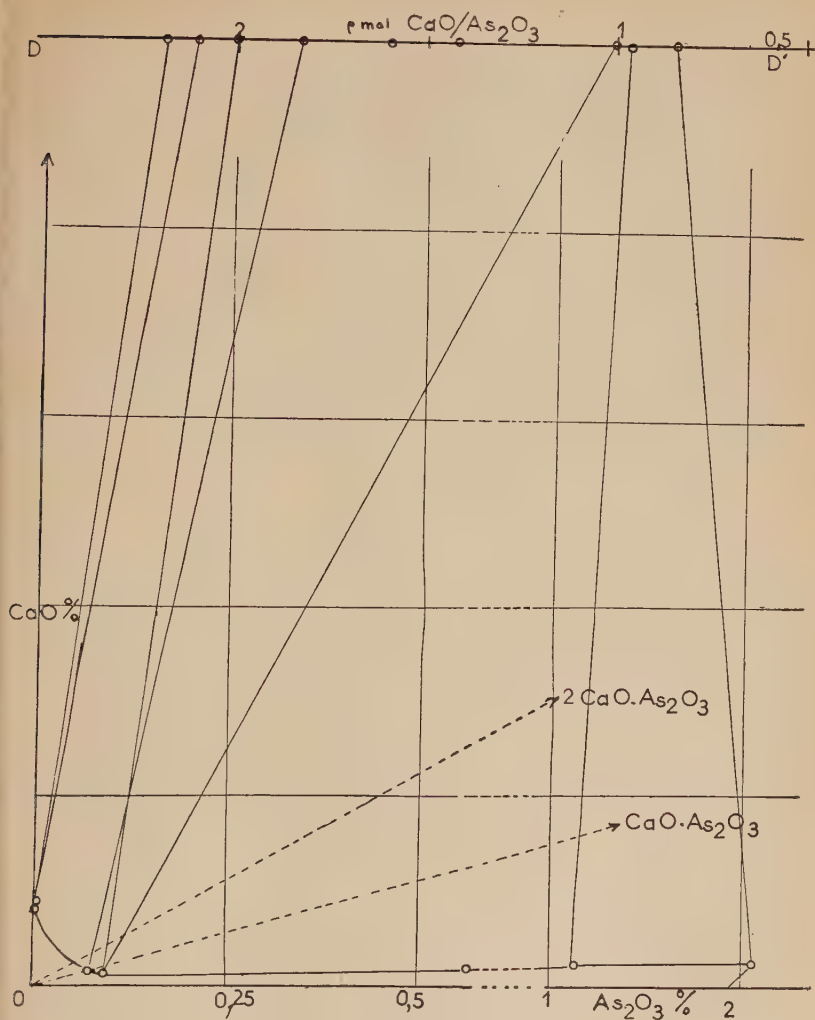


Fig. 5. ~

2. — Le composé $\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ signalé par Rushton (1932) ne semble pas exister. Cet auteur indique, d'ailleurs, que sa composition trouvée par l'analyse diffère de la théorie. Wach (1825), Stein (1850) puis Reichard (1884) notent avoir trouvé le sel $3\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ bien que l'observation microscopique leur ait démontré qu'il était souillé de cris-

taux octaédriques d'anhydride arsénieux. Nos essais paraissent infirmer l'existence de ce sel.

3. — Comme pour les sels de baryum et de strontium, nous n'avons pas caractérisé l'arsénite tricalcique signalé comme ayant été préparé par voie humide par Kühn (1852) et Stavenhagen (1895) alors que Brame (1881) et Tammann (1925) l'auraient obtenu par voie sèche en portant à 300° des mélanges équimoléculaires de chaux et d'anhydride arsénieux.

Etant donné l'aspect des précipités d'arsénite bicalcique, la présence d'un excès de chaux est difficilement décelable au microscope. La faible solubilité de la chaux permet facilement d'obtenir des corps ayant la composition du sel tribasique; il suffit pour cela de mélanger des proportions adéquates d'anhydride arsénieux et de chaux. Il en résulte que la seule analyse des restes ne nous permet pas de conclure à l'absence de l'arsénite tricalcique dans notre système. Afin de lever cette indétermi-

TABLEAU VI

Système CaO — As₂O₃ — H₂O à 60°.

N ^{os}	Mode d'obtention	Solutions			Restes			Observations
		pH	CaO	As ₂ O ₃	CaO	As ₂ O ₃	CaO	
			p. 100	p. 100	p. 100	p. 100	As ₂ O ₃	
1	Sol. As ₂ O ₃ + CaO		0,03	4,85	0,7	96,47		As ₂ O ₃ .
2			0,034	4,9	15,10	65,44	0,81	As ₂ O ₃ + CaO. As ₂ O ₃ .
3			0,034	4,4	13,57	47,59	1,00	
4			0,03	3,98	16,48	56,03	1,04	
5			0,025	3,54	16,4	58,56	0,99	
6			0,026	2,4	18,39	62,34	1,04	
7	CaO + As ₂ O ₃		0,024	1,46	16,4	57,88	1,00	CaO. As ₂ O ₃ .
8		8	0,021	0,50	16,15	57,47	0,99	
9		8,4	0,019	0,21	16,49	56,39	1,02	
10			0,02	0,1	24,33	63,05	1,01	
11			0,019	0,075	17	58,10	1,03	
12		8,6	0,019	0,088	17,57	48,57	1,27	
13			0,010	0,090	17,83	42,87	1,47	CaO. As ₂ O ₃ + 2CaO. As ₂ O ₃ .
14			0,018	0,088	17,08	31,9	1,89	
15		8,8	0,023	0,09	15,62	27,4	2,01	
16		9	0,082	0,04	17,54	30,22	2,04	2CaO. As ₂ O ₃ .
17			0,082	traces	19,16	25,05	2,7	
18			0,08	»	31,91	18,67	6,03	2CaO. As ₂ O ₃ + Ca(OH) ₂ .
19			0,08	»	36,5	17,5	8,1	

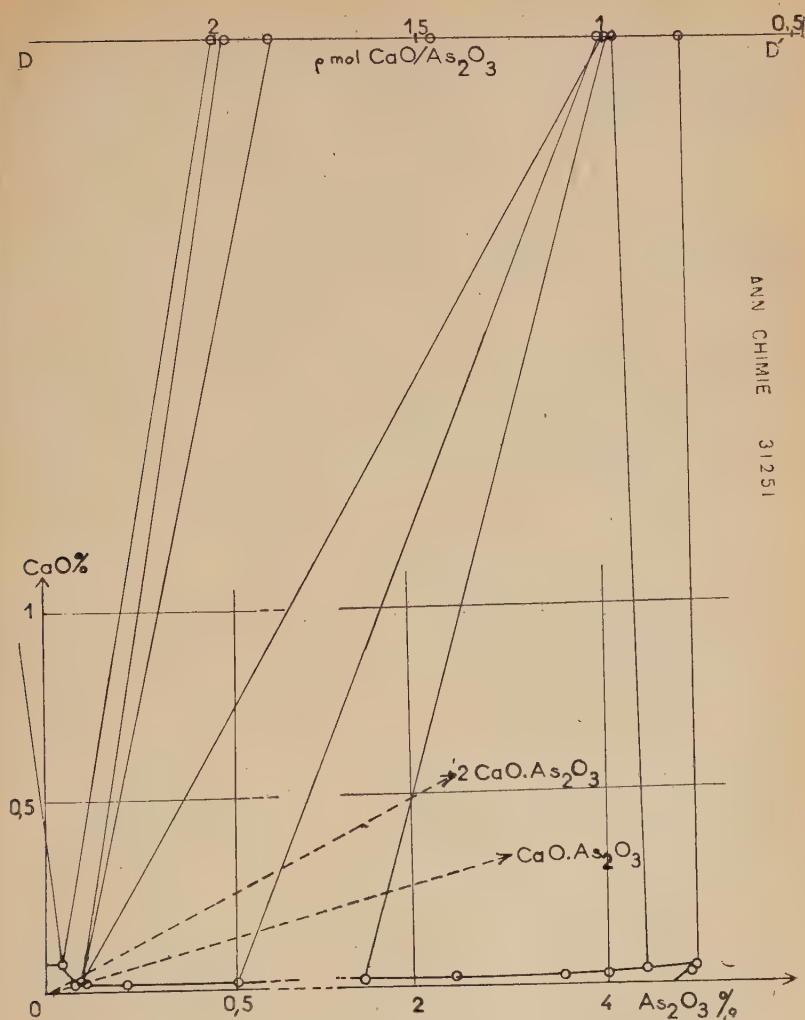


Fig. 6.

nation, nous avons préparé toute une série de sels ayant des rapports moléculaires $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3$ compris entre 2 et 8 et nous les avons soumis à l'examen radiographique ; ils se sont tous révélés comme constitués par des mélanges de chaux et d'arsénite bicalcique. Nous pouvons alors conclure que l'arsénite tricalcique n'existe pas au contact de solutions.

Nous ajouterons que contrairement à ce qui se passe pour les sels de baryum et de strontium, la réduction de l'orthoarséniate tricalcique par l'hydrogène ne permet pas d'obtenir l'arsénite tricalcique pur, tout se passant comme si le sel formé dans un premier temps était décomposé par la vapeur d'eau qui résulte de la réduction [Guérin (1937)].

CHAPITRE III

Préparation et propriétés des arsénites alcalino-terreux.

1. **Préparation des arsénites.** — La connaissance des diagrammes d'équilibre des systèmes $\text{MeO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ permet sans difficulté de déduire les conditions optima de préparation des différents sels que nous avons caractérisés. Nous présentons à titre indicatif dans le tableau ci-dessous les conditions opératoires qui nous ont permis de préparer des quantités assez importantes de ces divers arsénites :

TABLEAU VII

Sels préparés	θ	BaO en g	SrO en g	CaO en g	As_2O_3	Eau
2BaO.3As ₂ O ₃	20°	9,56			20	q. s. pour 200 g
MeO.As ₂ O ₃		15,46	9,7	5,14	20	
2MeO.As ₂ O ₃		31,88	21,8	11,3	20	
2BaO.3As ₂ O ₃	60°	8,43			20	
MeO.As ₂ O ₃		15,5	10,1	5,04	20	
3BaO.2As ₂ O ₃		23,42			20	
2MeO.As ₂ O ₃		37	25	11,4	20	

2. **Hydratation et constitution.** — La méthode des restes ne permet pas dans notre cas de préciser le degré d'hydratation des phases solides au sein des solutions, puisque nous avons vu lors de l'étude des systèmes que le domaine d'existence des sels considérés est tel que les diverses droites solutions-restes se coupent sous des angles très aigus, ce qui rend toute détermination impossible.

D'autre part, nos composés étant sensibles à l'action du gaz carbonique, nous n'avons pu les sécher à l'air.

Comme les produits obtenus après un essorage poussé renferment encore de 20 à 40 p. 100 et parfois même 60 p. 100 d'eau et, par conséquent, sont plus mouillés que ne le sont habituellement les phases

solides essorées avec les mêmes précautions, nous avons été amené à nous demander sous quelle forme cette eau existait.

Ceci nous a conduit à préciser la quantité et la nature de l'eau contenue dans ces sels en étudiant systématiquement leur déshydratation par diverses méthodes.

1. — Nous avons effectué une déshydratation en présence d'une solution sulfurique diluée à 40 p. 100 en poids, de tension 9,8-10 mm et d'acide concentré dans un thermostat maintenu à 25°.

Mais la perte de poids subie par les arsénites alcalino-terreux est si rapide qu'il nous a paru indispensable de rechercher si l'existence de certains hydrates n'échappait pas ainsi à nos investigations.

2. — Nous avons été amené à chercher à déterminer directement l'hydratation au sein des solutions. Nous avons pensé, après certains auteurs, pallier cette lacune de la méthode des restes et de dessiccation apparemment trop brutale, en procédant de la façon suivante :

On ajoute dans les mélanges à étudier une faible quantité d'un corps indicateur soluble, facile à doser et tel qu'il passe intégralement en solution, sans donner lieu avec le sel considéré à la formation d'un précipité ou d'une solution solide et sans être adsorbé par celui-ci. La connaissance de la concentration de ce sel dans la solution et dans le reste permet de déduire facilement combien ce dernier contient de solution et de calculer, par différence, quelle est la composition du corps de fond et notamment le nombre total de molécules d'eau (constitution et hydratation) contenues dans celui-ci. C'est la méthode dite « tell tale method » qui a été utilisée par Kenrick (1908) et que Guérin et Artur (1954) ont appliquée sur des phosphates de calcium et arséniate de magnésium en utilisant certains colorants organiques; toutefois dans le cas de l'arséniate tribarytique, ces auteurs n'ont pu déterminer son hydratation car ils n'ont pu trouver un colorant qui ne soit adsorbé par les sels de baryum.

Nous avons rencontré cette même difficulté en essayant d'utiliser divers colorants sur des suspensions des arsénites alcalino-terreux; nous avons alors eu recours à la méthode de Nicloux (1931 et 1941) basée sur l'emploi de l'alcool comme indicateur susceptible d'être assez facilement dosé.

Le principe du dosage est le suivant. — Si l'on traite à chaud une solution diluée d'alcool par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique pur, l'alcool est oxydé et le bichromate réduit passe à l'état de sulfate de chrome, lequel est vert-bleu; le liquide devient vert-jaune dès que l'oxydation est terminée. Pour obtenir un dosage plus précis et éviter la formation de gaz carbonique ou d'aldéhyde acétique, Nicloux préconise d'éviter tout échauffement au début de la réaction par l'emploi de l'acide sulfurique dilué, d'opérer en vase clos, de prolonger la réaction pendant 1 heure à la température de 85°, et d'introduire le bichro-

mate de potassium en léger excès, lequel sera évalué par l'addition de sulfate de fer ammoniacal en quantité telle qu'il soit à son tour en léger excès, et titrage en retour de ce dernier par le permanganate de potassium. De la quantité de bichromate consommée, on déduit l'alcool.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant. — De l'alcool est introduit en faible quantité dans nos préparations. L'équilibre une fois réalisé, nous procédons simultanément à l'analyse habituelle des phases solides et liquides et au dosage de l'alcool sur des prises d'essais provenant soit de la solution soit de la dissolution chlorhydrique du reste.

Pour réaliser le dosage de l'alcool par la technique de Nicloux nous avons dû au préalable éliminer l'anhydride arsénieux du mélange en procédant à une distillation en présence de soude, qui permet d'extraire l'alcool.

On trouvera les résultats obtenus par cette méthode dans le tableau VIII.

Nous verrons, en comparant les divers résultats recueillis au cours de cette étude sur l'hydratation de ces composés, que cette méthode comporte parfois 5 p. 100 d'erreur. Or, dans certains cas, cette erreur pouvait avoir pour conséquence de faire varier de plusieurs unités le nombre de molécules d'eau contenues dans les arsénites.

3. — Nous avons essayé de recouper ces résultats à l'aide de la méthode dite tensiométrique qui a pour objet de déshydrater progressivement les sels sous diverses pressions.

Le principe est le suivant : nous plaçons dans une enceinte vide un poids p d'un produit connu, l'équilibre s'établit et on obtient une pression de vapeur qui, si le corps ne renferme pas d'eau d'humidité, est égale à celle de l'hydrate stable à la température considérée θ .

Si, au contraire, le composé étudié P est imbibé d'eau, il abandonne son eau d'humidité jusqu'à ce que l'eau libérée ait une tension équivalente à sa tension d'équilibre à cette même température. Cette pression ne pourra être, au maximum, que celle de l'eau à θ .

On conçoit donc qu'après avoir éliminé l'eau d'humidité, on pourra connaître les différents degrés d'hydratation et même l'eau de constitution de l'échantillon, en portant ce dernier à des températures de plus en plus élevées.

Il suffit de peser P après chaque équilibre de pression pour connaître :

- son eau d'imbibition,
- son eau de cristallisation,
- son eau de constitution

et d'en déduire :

- sa composition initiale.

Mode opératoire. — L'appareil que nous avons utilisé est dérivé du tensiomètre de Huttig (1920) modifié par Menzel et Sieg (1932). Il se

compose de deux ballons B_1 et B_2 ayant respectivement un volume de 0,5 l et 1 l, d'un piège P à anhydride phosphorique, d'une ampoule A reliée à l'ensemble par un rodage et des branchements tubulaires pouvant être mis en communication avec une pompe à vide et avec un manomètre à mercure. Des robinets insérés sur le parcours de l'appareil permettent d'isoler différentes parties du circuit (fig. e).

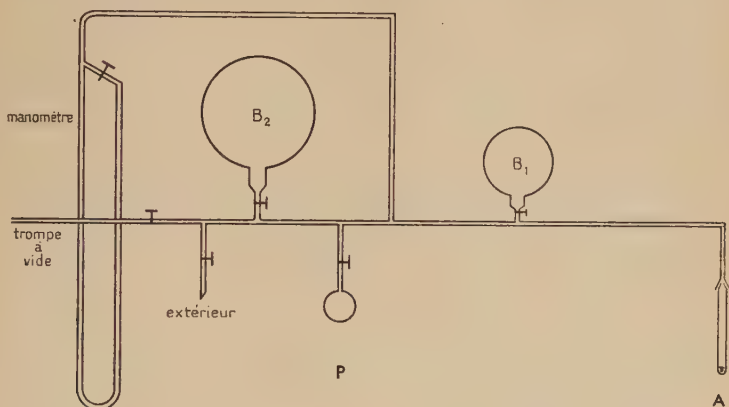


Fig. e.

Un échantillon de l'arsénite à étudier est introduit dans l'ampoule A, préalablement tarée, pesé puis mis en relation avec l'appareil. Les ballons B_1 et B_2 précédemment vidés d'air ont été isolés du circuit ainsi que P. On fait le vide rapidement.

Après un moment, l'équilibre s'établit et on peut noter sur le manomètre la tension du composé. Comme nous l'avons vu, les arsénites alcalino-terreux renferment, après essorage, une forte quantité d'eau d'humidité ; leur tension est voisine de celle de l'eau à 20°, c'est-à-dire de 17 mm.

Selon l'importance de la prise d'essai et la perte de poids prévue approximativement, on met en communication avec le circuit la réserve de vide de B_1 et B_2 ou B_1 et B_2 et on note à nouveau la tension. Si celle-ci est encore voisine de 17 mm, on ferme A et on absorbe la vapeur d'eau contenue dans l'appareil à l'aide de l'anhydride phosphorique de P. Ensuite, on ouvre A après avoir à nouveau isolé B_1 , B_2 et P et on recommence les manipulations décrites plus haut jusqu'à ce que la tension notée sur le manomètre devienne inférieure à celle trouvée précédemment. A ce moment, on peut considérer que l'eau d'humidité est éliminée et une simple pesée de A nous fournit le poids p' du composé sec. Puis on replace l'ampoule et on recommence la série des manipu-

TABLEAU VIII

Composés	Méthode à l'alcool Echantillon I		Désydratation par la méthode à SO_4H_2 Echantillon II					Méthode tensiométrique Echantillon III			$n\text{H}_2\text{O}$ trouvées	$n\text{H}_2\text{O}$ indiquées par les auteurs précédents
	Eau totale trouvée par l'ana- lyse en p. 100	Eau d'hydra- tation sur résidu sec	Eau totale p. 100	Eau éliminée en p. 100		Eau éliminée sur résidu sec p. 100	Eau totale	Eau éliminée p. 100				
				$\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{Tio}$	SO_4H_2 concen- tré			20° eau d'humidi- té	Sur résidu 50°-60°	Sec en p. 100 100°-150°		
$2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	58,4 32,74	6,5 6	50,7 32	50,7 24,8	0 9,6 (200°)	50,6 32,3	50,6 25,2	0 0	0 9,5	0 $2\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H}_2\text{O}$: Story, Anderson (1924). $2\text{H}_2\text{O}$: Filhol (1848), Bloxam (1862), Stavenhagen (1895), $2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$. Perper (1894).	
$3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	36,2	28	27,5 33,7	24,3 12,47	4,3 (250°) 21,3 (100°) 24,3 (200°)	27,2 32,1	24,9 10,1	0 21,4	3,12 3	1 à $2\text{H}_2\text{O}$ $9\text{H}_2\text{O}$ à 20° $1\text{H}_2\text{O}$ à 60° 0 à 100°	$8\text{H}_2\text{O}$: Stavenhagen (1895). $5\text{H}_2\text{O}$: Story, Anderson (1924). 20°, 2 à 100° : Stein (1850), anhydre : Filhol (1848).	
$\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	76,3	10	27,5	27,5	0	26	26	0	0	0	$4\text{H}_2\text{O}$ à 20°, 3 à 100° : Stein (1850).	
$2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	26,5 26,8	6 5	23,9 21,6	18,8 21,6	6,3 (250°) 0	25,1 23,7	20,6 23,7	5,5 0	0 0	H_2O 0	2 à 100° : Stavenhagen (1895). $1/2\text{H}_2\text{O}$: Simon (1837), anhy- dre : Stavenhagen (1895), Sto- ry, Anderson (1924).	
$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	45,2	4,3	39,2	33,6	8,7 (200°)	37,2	30,7	0	9,2	$2\text{H}_2\text{O}$	$3/2\text{H}_2\text{O}$: Simon (1837), $1\text{H}_2\text{O}$: Story, Anderson (1924), an- hydre : Stavenhagen (1895).	

lations donnée précédemment de façon à mettre en évidence si possible des hydrates à la température ordinaire, seulement dans le cas des arsénites alcalino-terreux, nous n'avons jamais trouvé des hydrates tels que leur tension soit supérieure à 1 mm de mercure à 20-25°.

Dans ces conditions, pour connaître le degré d'hydratation de la prise d'essai, nous avons dû la chauffer à différentes températures (60°-100°-150°) et noter pour chacune d'elles après équilibre la perte de poids correspondant au départ de l'eau d'hydratation.

Remarques. — 1° Nous ajouterons que l'élimination de l'eau d'humidité s'effectuant toujours rapidement, il nous a fallu recouvrir de laine de verre nos échantillons pour éviter l'entraînement des particules solides dans l'appareil.

2° Pour compléter la première méthode (à acide sulfurique), nous avons soumis à un chauffage sous vide les échantillons desséchés par ce procédé, afin de connaître le stade de déshydratation auquel on aboutissait.

3° Nous avons constaté que nos sels se desséchaient en présence d'eau.

Les déterminations sur l'hydratation des arsénites alcalino-terreux d'après les méthodes décrites précédemment, effectuées sur un échantillon différent du même composé pour chacune d'elles, nous ont permis d'établir le tableau VIII.

Nous avons présenté les résultats de la façon suivante, en considérant l'eau totale comme étant la somme de l'eau d'humidité ou d'imbibition, de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution (ces dernières étant groupées sous le titre plus général d'hydratation).

Pour la méthode à l'alcool, nous avons indiqué :

1) La teneur en eau totale fournie par l'analyse de la phase solide et 2) l'eau d'hydratation donnée par le microdosage de l'alcool.

Pour les méthodes tensiométriques :

1) L'eau totale et 2) les pertes de poids subies par le composé soit en présence d'acide sulfurique dilué, d'acide concentré puis par chauffage, à la température indiquée, soit en le déshydratant progressivement sous diverses tensions et à différentes températures.

De cet ensemble de déterminations, nous avons pu déduire le degré d'hydratation des arsénites alcalino-terreux et avons consigné dans ce même tableau l'hydratation définie par les divers auteurs qui ont étudié ces composés.

L'examen de ce tableau et la comparaison des résultats notés dans les colonnes 2-6-10 nous suggèrent les commentaires suivants :

1. — La méthode à l'alcool se révèle particulièrement inexacte dans le cas où les sels essorés conservent une forte proportion d'humidité

(triarsénite bibarytique, arsénite monostrontique). Il est possible que, lors de l'extraction de l'alcool par distillation, celui-ci ne puisse être totalement entraîné.

2. — Il apparaît que la dessiccation en présence d'acide sulfurique ne déshydrate pas les arsénites alcalino-terreux ; cependant, cette méthode est difficilement applicable, car il est pratiquement impossible de contrôler par pesée l'élimination de l'eau d'humidité et des essais ont montré qu'il pouvait y avoir décomposition partielle des hydrates en fonction du temps.

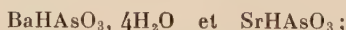
3. — Dans le cas du biarsénite tribarytique, nous n'avons pu conclure s'il contient une ou deux molécules d'eau. La perte de poids subie par le résidu ne permet pas de définir son hydratation.

Au début de ce travail, nous avons attiré l'attention sur la signification exacte qu'il convient d'attribuer aux termes d'ortho-, pyro- et méta-arsénites employés autrefois pour caractériser certains arsénites hydratés. Nous allons essayer de donner des formules à nos composés compte tenu des résultats fournis précédemment sur la nature de leur hydratation.

A. ARSÉNITES MONOBASIQUES. — 1) *L'arsénite monobarytique* : $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est peut-être un orthoarsénite et pourrait s'écrire $\text{Ba}(\text{AsO}_3\text{H}_2)_2$.

2) *Les arsénites monostrontique et monocalcique* : $\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ semblent être des méta- du type $\text{Me}(\text{AsO}_2)_2$.

B. ARSÉNITES BIBASIQUES. — 1) *Les arsénites bibarytique et bi-strontique* : $2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont probablement des ortho- et correspondraient aux formules suivantes :



quant à l'arsénite bicalcique : $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les deux molécules ne se différenciant pas, il est peut-être un pyroarsénite bihydraté : $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$.

3. *Solubilité*. — Sur les diagrammes des courbes de solubilité des différents arsénites, nous avons fait figurer les droites représentatives des sels purs. Leur examen montre que chacune des droites coupe la courbe de solubilité du sel qu'elle caractérise, sauf celle qui définit l'arsénite bibarytique à 60°.

Notons, cependant que dans certains cas et tout particulièrement dans celui de l'arsénite monocalcique tant à 20° qu'à 60°, les droites du sel pur passent par un point si voisin du point de transition que nous avons été amené à vérifier si ces arsénites étaient solubles et, pour cela, nous avons soumis ces composés à l'action de l'eau à la température ordinaire, à 60 et à 100°.

1. ESSAIS OPÉRÉS A 20 ET A 60°. — Nous avons agité un échantillon de 2 g en présence de 100 cm³ d'eau bouillie dans des bouteilles en rhodolène.

L'analyse de la solution après une semaine a donné des résultats tels que les rapports moléculaires $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ sont équivalents à ceux des composés de départ sauf dans le cas de l'arsénite bibarytique à 60°.

Les premières analyses de sa solution dénotent une légère chute du rapport moléculaire initial, mais il n'a pas été possible de suivre son hydrolyse, car ce sel s'oxyde très facilement en dépit des précautions prises. Notons que cette oxydation à 60° n'est pas particulière à ce composé, nous verrons plus loin qu'elle a lieu pour tous les arsénites, mais elle est généralement moins rapide.

En ce qui concerne l'arsénite de calcium, sa solution conserve la même composition que celle qui correspond au point de transition tant à 20 qu'à 60°, mais les concentrations sont si faibles que nous ne pouvons affirmer avec certitude que cet arsénite est soluble.

2. ESSAIS OPÉRÉS A 100°. — Nous avons utilisé un Kumagava dont le réfrigérant est muni d'une ampoule renfermant de l'ascarite afin d'éviter l'action du gaz carbonique de l'air.

La prise d'essai de 2 g est introduite dans un tube de verre, fermé à sa partie inférieure par une plaque de verre fritté de porosité n° 4, de façon à ne laisser passer que l'eau, puis mis dans l'habituel dispositif de suspension de l'appareil au-dessus de l'eau.

La chauffe est pratiquée pendant un temps suffisant mais limité toutefois, pour que plusieurs passages aient lieu et que de l'arsénite reste dans le tube en fin d'opération.

Par cette méthode nous avons pu montrer que les arsénites alcalino-terreux trouvés solubles à température ordinaire et à 60°, le sont également à 100° mais que l'incertitude subsiste toutefois pour l'arsénite monocalcique.

Dans le cas de l'arsénite bibarytique, l'analyse de la solution définie par son rapport $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ varie de la façon suivante :

- après un siphonage : 1,96,
- après deux siphonages : 1,97,
- après quatre siphonages : 1,96,

ce qui traduirait peut-être une très légère tendance à l'hydrolyse, mais nous n'avons pu poursuivre ces essais car après cette expérience, 7,7 p. 100 de l'anhydride arsénieux initialement présent étaient transformés en anhydride arsénique.

En résumé : mis à part, l'arsénite bibarytique à 60 et à 100° qui s'hydrolyse et l'arsénite monocalcique au sujet duquel un doute persiste, les arsénites alcalino-terreux que nous avons caractérisés sont solubles. On peut déduire des diagrammes (graphiques) les solubilités suivantes :

TABLEAU IX

*Solubilités calculées en grammes de sel anhydre
pour 100 g de solution.*

Composés	20°			60°		
	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca
2BaO.3As ₂ O ₃	0,88			1,3		
MeO.As ₂ O ₃	1,16	0,38	0,09	1,24	0,39	0,09
3BaO.2As ₂ O ₃	—	—	—	1,02		
2MeO.As ₂ O ₃	1	0,25	0,07		0,32	0,08

Il ressort de ce tableau que les arsénites alcalino-terreux sont peu solubles et que cette solubilité décroît dès que l'on passe des sels de baryum à ceux de strontium et à ceux de calcium, et qu'elle est à peu près équivalente à 20 et à 60° en ce qui concerne l'arsénite monostrontique.

4. Oxydation en milieux aqueux. — Nous avons signalé lors de l'étude des diagrammes d'équilibre des arsénites alcalino-terreux, que ces sels pouvaient s'oxyder et que pour éviter ce phénomène nous avons dû prendre la précaution de substituer à l'air des flacons utilisés pour les préparations de l'azote.

En effet, nous avons vérifié que l'air contenu dans nos bouteilles était la cause de cette oxydation en faisant les expériences suivantes :

Nous avons préparé deux arsénites bibarytiques à 60° (l'oxydation étant plus facile à obtenir en milieu basique et à cette température) de composition identique dans des bouteilles de nickel A et B. Celles-ci ont été fermées par un bouchon de caoutchouc traversé d'une tubulure munie d'un robinet et d'un rodage pouvant s'adapter à une trompe à vide.

Tandis que nous avons opéré la préparation de A en présence d'air, nous avons éliminé l'air de B.

Au bout d'un mois d'agitation à 60°, nous avons procédé à l'extraction des gaz de A et de B, à leur analyse ainsi qu'à celle des phases solides.

Dans le cas de A, nous avons recueilli de l'azote contenant une très faible quantité d'oxygène et un arsénite transformé partiellement en arséniate, alors que la bouteille B était demeurée vide de gaz et que le sel présent était exempt d'arséniate.

Ayant ainsi démontré que l'oxydation était due à l'air, l'hypothèse d'une oxydabilité par l'eau devait être écartée ; nous avons jugé utile de soumettre systématiquement les différents arsénites que nous avons

isolés à l'action de l'air, pendant un temps suffisamment long, à 20 et à 60° afin de préciser l'importance de cette oxydation.

Pour faciliter cette étude, nous n'avons préparé que 2 à 3 g de sel en présence de 50 cm³ de solution dans des flacons de 150 cm³ à la température de 20 et à 60°.

1) Pour les essais à la température ordinaire, l'oxydation est très lente, ainsi une agitation de 4 mois pour un arsénite bibarytique et une de 7 mois pour un arsénite bistrontique a fourni une teneur de 6 p. 100 dans le premier cas et de 5 p. 100 dans le second cas d'anhydride arsénique lors de l'analyse du composé. Cette constatation nous permet donc d'obtenir les arsénites alcalino-terreux sans grand risque de les voir s'oxyder, puisque leur préparation n'excède généralement pas un mois.

2) Au contraire, en ce qui concerne les essais préparés à 60°, l'oxydation est très rapide comme le montre le tableau ci-dessous dans lequel nous avons noté la composition de la solution et dans le reste, le pourcentage de l'anhydride arsénieux oxydé par rapport à l'anhydride initial en fonction du temps, à noter que les solutions ne contiennent pas d'anhydride arsénique.

TABLEAU X

Sels	Temps (jours)	Composition des solutions en p. 100				Restes : p. 100 As ₂ O ₃ oxydé As ₂ O ₃ initial
		BaO	SrO	CaO	As ₂ O ₃	
2BaO. 3As ₂ O ₃ . . .	60	0,2			2	37,5
BaO. As ₂ O ₃ . . .	4					6,9
	30	0,33			0,71	13,1
3BaO. 2As ₂ O ₃ . . .	4					30,5
	30	0,36			0,69	40,5
2BaO. As ₂ O ₃ . . .	4					89,33
	30	2			0,02	96,1
SrO. As ₂ O ₃ . . .	4					29,25
	30		1,09		1,65	39,8
2SrO. As ₂ O ₃ . . .	4					15
	30		0,6		traces	23
CaO. As ₂ O ₃ . . .	4					0,69
	30					2,68
	60			0,02	0,68	2,82
2CaO. As ₂ O ₃ . . .	4					3,72
	30					8,12
	60			0,11	traces	12,2

A ces résultats, nous ajouterons ceux obtenus en essayant de préparer des composés à partir des solutions concentrées en anhydride arsénieux.

TABLEAU XI

Préparations	Temps (jours)	Solutions en p. 100			Restes : p. 100 $\frac{\text{As}_2\text{O}_3 \text{ oxydé}}{\text{As}_2\text{O}_3 \text{ initial}}$
		BaO	SrO	As_2O_3	
BaO + sol. As_2O_3 à 8 p. 100.	8	0,22		5,1	13,2
	18	0,28		4,79	86,6
	44	0,19		4,6	100
	60	0,08		3,66	100
SrO + sol. As_2O_3 à 8 p. 100.	9		0,23	4,8	31
	9		0,21	5,04	40,9
	34		0,12	4,8	8,5

L'examen de ces tableaux permet de tirer les conclusions suivantes :

L'oxydation se produit plus particulièrement dans les domaines basiques et dans ceux dits acides (bien que le pH soit toujours \geq à 7,6 dans ce cas) et d'autant plus qu'on passe des sels de calcium à ceux de strontium et à ceux de baryum.

Il semble que ce phénomène soit lié à la concentration des solutions en ions, soit arsénieux, soit alcalino-terreux.

Cette hypothèse permettrait d'interpréter certains de nos résultats :

a) les composés $2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ se sont oxydés davantage que l'arsénite monobarytique et l'arsénite bistrontique ;

b) les arsénites de calcium sont moins sensibles à l'action de l'air que les autres. Cette remarque sera confirmée lors de la pyrolyse de ces arsénites. En effet, le calcium a un comportement différent du groupe arsénites de baryum et de strontium.

5. *Pyrolyse des arsénites alcalino-terreux. — Bibliographie.* —

Certains des auteurs qui ont préparé des arsénites alcalino-terreux ont donné quelques indications sur l'action de la chaleur sur ces sels. C'est ainsi que Simon (1837) a observé qu'en chauffant de l'arsénite monocalcique, il se forme de l'arsenic et de l'arséniate de calcium et que Brame (1881) en partant d'un mélange de baryte pulvérulente et d'anhydride arsénieux obtient de l'arséniate de baryum et de l'arsenic métallique. Reichard (1894) signale que le biarsénite tricalcique et le biarsénite monobarytique qu'il a isolés se décomposent en anhydride arsénieux et en arséniates. Perper (1894) a noté également un jaunissement et une décomposition des arsénites monobarytique et monocal-

cique soumis à l'action de la chaleur et Stavenhagen (1895) a formé un miroir d'arsenic en portant au rouge, dans un tube, de l'arsénite monocalcique.

D'après Tammann (1926), l'arsénite tricalcique résultant du chauffage à 300° d'un mélange équimoléculaire de chaux et d'anhydride arsénieux se décompose partiellement au-delà de cette température avec départ d'arsenic.

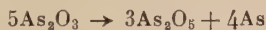
Rushton (1936) qui a consacré une étude importante à la pyrolyse des arsénites dans l'air et en atmosphère inerte (azote) a le premier séparé nettement les deux phénomènes que les auteurs précédents avaient seulement laissé prévoir : dissociation thermique et oxydo-réduction. Il n'a pas travaillé sur des sels purs et, comme il le reconnaît lui-même, la vapeur d'eau qu'il n'a pas éliminée a entraîné des réactions secondaires.

Certains essais opérés par Rat (1933) n'apportent aucune lumière sur cette question.

Cette bibliographie montre que si la plupart des arsénites sont instables sous l'action de la chaleur, le mécanisme de leur décomposition est mal connu. Il semble toutefois qu'il soit complexe et qu'il consiste en une dissociation des arsénites avec libération d'anhydride arsénieux et formation d'un sel plus basique rappelant la pyrolyse des arsénites (Guérin, 1937) telle que :



à laquelle se superposerait, d'une façon plus ou moins apparente, une dismutation de l'anhydride arsénieux en anhydride arsénique et arsenic suivant le schéma :



et des réactions en phase solide entre l'oxyde basique libéré et l'arsénite formé ou même entre les arsénites présents, comme nous avons pu le prouver en chauffant de tels mélanges.

Disposant de toute une série d'arsénites parfaitement définis, il nous a paru indispensable d'étudier leur pyrolyse qui n'avait été examinée jusqu'ici que sur des sels impurs et pour éviter toute réaction perturbatrice nous avons opéré sous vide dans l'appareil décrit ci-après.

Appareillage et mode opératoire. — L'appareil utilisé comprend essentiellement un tube de silice fermé à une extrémité et muni à l'autre d'un rodage lubrifié à la graisse de silicone, relié à une trompe à mercure de type Sprengel. Un condenseur plongé dans un mélange neige carbonique-acétone peut être isolé du circuit à volonté, une ampoule de dessiccation à anhydride phosphorique et un tube manométrique placé en dérivation complètent l'appareil (fig. f').

Le produit à pyrolyser est pesé dans une nacelle de silice translucide,

préalablement tarée et introduite dans le tube de façon telle qu'elle se trouve dans la zone de chauffe homogène d'un four tubulaire à résistance. La température est donnée par un couple thermo-électrique dont la soudure est placée au voisinage de la nacelle et elle est maintenue constante par un régulateur automatique.

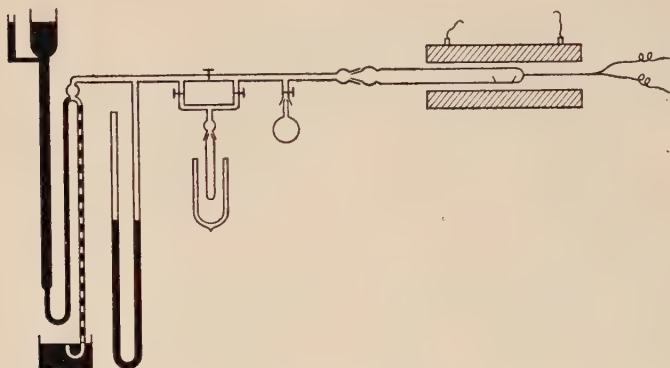


Fig. f

Après chaque essai, nous avons analysé le dépôt formé sur le tube qui est constitué par un mélange d'anhydride arsénieux et d'arsenic. Une attaque à la soude diluée dissolvait l'anhydride arsénieux et laissait inattaqué l'arsenic qui était alors oxydé par de l'acide nitrique; nous procédions au dosage de ces deux composés suivant les méthodes habituelles.

Quant au résidu formé essentiellement d'arséniate pouvant dans certains cas contenir de petites quantités d'anhydride arsénieux et d'oxyde basique, nous l'avons dissous par l'acide chlorhydrique puis avons dosé les anhydrides arsénieux et arsénique et la base. Quelquefois, le composé est coloré en brun par de l'arsenic adsorbé. La dissolution chlorhydrique était alors filtrée et l'arsenic déposé sur le filtre était oxydé et dosé séparément.

Résultats. — Nos résultats ayant montré que les arsénites se décomposent d'autant plus facilement qu'ils sont plus riches en anhydride arsénieux, nous présenterons successivement les arsénites dont le rapport $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ va en croissant.

I. ARSÉNITES CARACTÉRISÉS PAR LE RAPPORT $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ ÉGAL A 2/3.
— Un seul arsénite de ce type a été isolé : le sel de baryum. Il commence à se dissocier légèrement vers 400° . Cette décomposition se signale par

l'apparition d'un faible dépôt d'anhydride arsénieux et des traces d'arsenic sur le tube tandis que le produit dans la nacelle prend une teinte brunâtre. La transformation reste très lente jusqu'à 450°, température à laquelle elle devient rapide, et peut être considérée comme terminée.

Le composé qui a noirci fortement au cours de l'opération est redevenu alors blanc et l'analyse nous révèle qu'il s'est formé un arséniate tribarytique pur. La perte de poids totale est de 48,3 à 48,6 p. 100. Le dépôt est composé d'arsenic et d'anhydride arsénieux.

2. ARSÉNITES DONT LE RAPPORT MOLÉCULAIRE $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ EST ÉGAL A 1.

— Vers 400°, les arsénites monobarytique et monostrontique deviennent légèrement gris et un dépôt d'anhydride arsénieux et d'arsenic commence à se former mais ce n'est qu'entre 420-500° pour le baryum, 500-550° pour le strontium, que la transformation s'effectue rapidement et complètement; elle conduit à un arséniate tribarytique pur (perte 34,3 à 34,6 p. 100) ou un arséniate tristrontique quelquefois souillé de traces d'anhydride arsénieux (perte 39 à 39,1 p. 100).

Le sel de calcium a un comportement différent entre 500 et 550°, il perd rapidement du poids, puis se stabilise pour subir ensuite une nouvelle décomposition au-delà de 700°. De plus, il ne conduit pas à un arséniate tricalcique pur. A 1 000-1 050° le composé contient encore de 7 à 5 p. 100 d'anhydride arsénieux. La perte totale est de 50 p. 100.

3. ARSÉNITES DONT LE RAPPORT MOLÉCULAIRE $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ EST ÉGAL A 3/2.

— Le sel de baryum répondant à ce rapport devient légèrement gris à 350°, mais ce n'est qu'entre 420 et 500° que la décomposition s'effectue rapidement. La perte de poids est de 19,2 à 19,5 p. 100 et le composé restant est un arséniate tribarytique souillé de traces d'anhydride arsénieux.

4. ARSÉNITES DONT LE RAPPORT MOLÉCULAIRE $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ EST ÉGAL A 2.

— D'une façon générale, nous pouvons affirmer que les arsénites bibasiques sont plus stables que les précédents et que le composé résultant d'un chauffage à 1 000° est formé d'un mélange d'arséniate tribasique, d'arsénite vraisemblablement tribasique et d'oxyde basique.

Si dès 350° ces divers arsénites se colorent en gris, ce n'est qu'après 500° pour le baryum, 600° pour le strontium et 700° pour le calcium que de l'arsenic se dépose sur le tube en quantité non négligeable.

La décomposition de l'arsénite bibarytique est importante entre 500 et 550° puis devient pratiquement nulle pour conduire à 1 000° à une perte de poids de 10,4 p. 100 tandis qu'il reste encore de 5 à 7 p. 100 d'anhydride arsénieux dans le produit.

Quant à l'arsénite bistrontique, la décomposition se situe à 600-650°. A 1 000°, il a perdu 13,7 p. 100 et il reste de 2 à 4 p. 100 d'anhydride arsénieux.

L'arsénite bicalcique se décompose à 700-800° mais la réaction se poursuit de façon non négligeable jusqu'à 1000°, température à laquelle la perte de poids est de 17,5 à 18 p. 100 ; le produit obtenu contient de 4 à 6 p. 100 d'anhydride arsénieux et un fort excès de chaux libre.

Dans les trois cas, le dépôt est constitué essentiellement d'arsenic.

5. ARSÉNITES DONT LE RAPPORT MOLÉCULAIRE $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ EST ÉGAL A 3. — Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, les arsénites tribasiques n'avaient pu être isolés au cours de ces recherches, tout se passant comme s'ils étaient hydrolysables. Mais Guérin (1935) ayant montré que les arsénites tribarytique et tristrontique peuvent être préparés par réduction des arséniates correspondants par l'hydrogène, nous avons pu étendre notre étude à ces composés. Tous deux ne se décomposent par chauffage dans le vide qu'à partir de 1000 à 1050° en donnant de l'arséniate tribasique et un excès de base mélangé à l'arsénite non décomposé, tandis qu'il se dépose de l'arsenic.

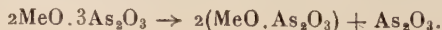
Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus :

TABLEAU XII

Sels	Seuil de décom- position θ (°)	Produits obtenus à 950-1000°	Sublimat
$2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$	400	Arséniate tribarytique.	$\rho = 2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3 = 0,22$
$\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	420	» » »	» = 0,51
$3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$	420	» » »	» = 1,98
$2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	500	Arséniate + arsénite tri + BaO.	As
$3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	1000	» » »	As
$\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	500	Arséniate tristrontique.	$\rho = 2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3 = 0,53$
$2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	600	Arséniate + arsénite tri + SrO.	As
$3\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	1050	» » »	As
$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	500	Arséniate tricalcique + arsénite + CaO.	As_2O_3 puis As
$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$	700	Arséniate tricalcique + arsénite + CaO.	As

Avant de tenter d'expliquer le mécanisme de la pyrolyse de nos arsénites, nous avons établi ci-dessous le schéma de décomposition correspondant soit à une dissociation, soit à une dismutation :

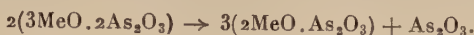
A. HYPOTHÈSE D'UNE DISSOCIATION AVEC FORMATION D'ARSÉNITES PLUS BASIQUES PAR SIMPLE ÉLIMINATION D'ANHYDRIDE ARSÉNIEUX. — a) *Cas d'un arsénite de rapport moléculaire $\text{Me}/\text{As}_2\text{O}_3 = 2/3$;*



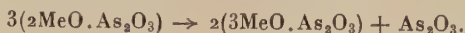
b) *Cas d'un arsénite monobasique :*



c) *Cas d'un arsénite de rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3 = 3/2$:*



d) *Cas d'un arsénite bibasique :*



Les pertes de poids résultant de ces réactions de décomposition sont les suivantes :

TABLEAU XIII

Réactions	Perte de poids p. 100		
	BaO	SrO	CaO
$2/3 \rightarrow 1$	21,9		
$1 \rightarrow 2$	28,2	32,8	38,9
$3/2 \rightarrow 2$	23,1		
$2 \rightarrow 3$	13	16,2	21,2

B. HYPOTHÈSE DE LA DISMUTATION. — a) *Cas d'un arsénite de rapport moléculaire $= 2/3$:*



b) *Cas d'un arsénite monobasique :*



c) *Cas d'un arsénite de rapport moléculaire $= 3/2$:*



d) *Cas d'un arsénite bibasique :*



Nos résultats expérimentaux peuvent dès lors s'interpréter de la façon suivante :

Arsénites ayant un rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ inférieur à 2.
— En nous basant, d'une part, sur la composition des produits résultant des pyrolyses de ces arsénites et sur la nature des sublimes obtenus (mélange d'anhydride arsénieux et d'arsenic), d'autre part, sur les constatations suivantes :

1. — Ces décompositions ne donnent lieu à aucun dégagement d'oxygène.

2. — Les réactions s'opèrent à des températures auxquelles les méta- et les pyroarséniates éventuellement formés ne seraient pas décomposables puisque Guérin (1937) a montré qu'ils ne commençaient à se décomposer qu'à partir de 600° pour les premiers et 800° pour les seconds. Nous pouvons affirmer que ces *arsénites subissent simultanément une simple dissociation conduisant à l'obtention d'un produit plus basique que celui de départ et une dismutation*.

Nous avons étudié le mécanisme de cette pyrolyse en prélevant des échantillons du composé que nous avons analysé à différentes températures et en caractérisant la composition du sublimat sous forme d'un rapport moléculaire $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3$. De l'arsenic restant adsorbé par le produit diminue le rapport $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3$ aux températures inférieures à 450°.

Arsénites ayant un rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ égal et supérieur à 2. — Le fait que le sublimat est constitué seulement par de l'arsenic nous autorise à penser que seule la dismutation régit la pyrolyse de ces arsénites.

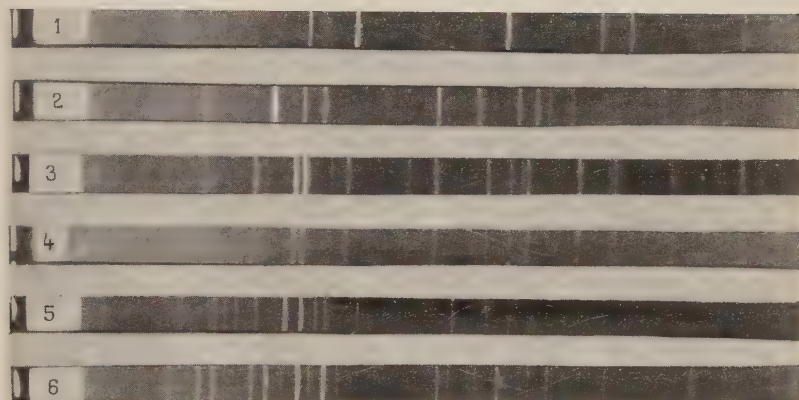
Pour faciliter l'étude du mécanisme de la pyrolyse des arsénites alcalino-terreux, nous présenterons les résultats du chauffage des arsénites tri-, bi- et monobasiques, puis ceux des sels de baryum de rapport moléculaire $3/2$ et $2/3$.

1. ARSÉNITES TRIBASIQUES. — Les résultats de la pyrolyse de ces arsénites sont notés dans le tableau suivant :

TABLEAU XIV

Composés	θ	Analyse du composé	Sublimat
$3\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.	1 000°	68,5 p. 100 arsénite trib. + 23,2 arséniate trib. + excès BaO.	As
$3\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$.	1 050°	89 p. 100 arsénite trist. + 5,45 arséniate trist. + excès SrO.	As

L'arsénite tricalcique n'ayant jamais été isolé par réduction de son arséniate correspondant, nous avons essayé de chauffer des mélanges équimoléculaires d'un arsénite bicalcique et d'oxyde de calcium. Nous



1. CaO .
2. Arsénite métacalcique.
3. Arsénite pyrocalcique.
4. Pyrolyse d'un mélange équimoléculaire d'arsénite bicalcique et d'oxyde de calcium pendant 48 heures à 550° .
5. Pyrolyse d'un mélange constitué par une molécule d'arsénite bicalcique et deux molécules d'oxyde de calcium à 900° (L'analyse du produit a indiqué 94 p. 100 d'un composé de rapport moléculaire $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 = 4,11$).
6. Pyrolyse d'un arsénite bicalcique à 1000° (L'analyse du produit a fourni 84 p. 100 d'arséniate tricalcique et 16 p. 100 d'un composé de rapport moléculaire $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_3 = 4,08$).

avons observé à 500° l'apparition d'un léger dépôt d'anhydride arsénieux et de traces d'arsenic sur le tube.

- à 700° le développement d'arsenic s'accroît ;
- à 1 000° l'analyse du composé fournit des résultats :

As_2O_3 : 23,65 p. 100

As_2O_5 : 27,27 »

CaO : 48,27 »

L'anhydride arsénique ne pouvant être combiné à de la chaux que sous forme d'arséniate tricalcique, le rapport moléculaire de la chaux restante à l'anhydride arsénieux est de 4,4. On peut alors supposer qu'il s'agit d'un arsénite tricalcique et d'un excès de chaux ou d'un arsénite tétracalcique.

L'examen par rayons X pratiqué sur des échantillons du mélange équimoléculaire d'un arsénite bicalcique et d'oxyde de calcium, chauffés à des températures comprises entre 300 et 600°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle de la décomposition de l'arsénite bicalcique, révèle la présence du spectre caractéristique de l'arsénite bicalcique sans qu'il soit possible de déceler nettement celui de l'oxyde de calcium, confirmant peut-être l'hypothèse de l'existence d'un arsénite tétracalcique.

Un autre essai, opéré avec de la chaux éteinte à la place de l'oxyde de calcium utilisé précédemment, a donné des résultats comparables :

As_2O_3 : 30,40 p. 100

As_2O_5 : 17,8 »

CaO : 53,0 »

Enfin, nous avons pyrolysé à 1 000° un ensemble renfermant une molécule d'arsénite bicalcique et deux de chaux. Le sublimat est constitué par de l'arsenic et l'analyse du résidu a fourni les résultats suivants :

As_2O_3 : 43,26 p. 100

As_2O_5 : 3,59 »

CaO : 53 »

Il semble qu'un excès de base favorise la stabilité de l'arsénite de calcium. Les spectres de rayons X montrent qu'il s'est effectivement formé une nouvelle phase que l'on doit considérer comme de l'arsénite tricalcique ou tétracalcique.

2. ARSÉNITES BIBASIQUES. — Les résultats obtenus portés dans le tableau XV ainsi que les courbes reportées sur les graphiques 7 (p. 305) nous conduisent aux conclusions suivantes :

TABLEAU XV

Sels	θ	Perte de poids sur produit sec en p. 100	Composition des échantillons	Sublimat 2As/As ₂ O ₃
2BaO . As ₂ O ₃	350°	Anhydre	Arséniate tribarytique + 31 p. 100 d'un composé de ρ mol $\frac{\text{BaO}}{\text{As}_2\text{O}_3} = 3,2$.	Traces As ₂ O ₃ As
	500°	de 1 à 8,9		
	550°	9,9		
	600°	9,8		
	650°	9,9		
	750°	10,1	Arséniate tribarytique + 26 p. 100 d'un composé de ρ mol = 3,4. Arséniate tribarytique + 29,5 p. 100 d'un composé de ρ mol = 3,6.	As
		Perte 0,4 entre 550° et 750°		
	1 000°	10,4		
2SrO . As ₂ O ₃	350°	Anhydre	Arséniate tristrontique + 72 p. 100 + un composé de ρ mol $\frac{\text{SrO}}{\text{As}_2\text{O}_3} = 2,1$.	Traces As ₂ O ₃ As
	600°	1,3		
	650°	11,9		
	700°	12,6		
	1 000°	13,7		
	1 050°	14,3		
		14,5		
2CaO . As ₂ O ₃	350°	Anhydre	Arséniate tricalcique + 78 p. 100 d'un composé de ρ mol $\frac{\text{CaO}}{\text{As}_2\text{O}_3} = 2,1$.	As
	700°	3,7		
	800°	16,4		
	1 000°	17,5		
		17,9		
		18,1		
	1 050°	19,3		

1. — Le sublimat presque uniquement constitué par de l'arsenic indique donc que les sels subissent essentiellement une dismutation.

2. — Dans le cas des sels de baryum et de strontium, dès que le seuil de la décomposition est atteint, le produit renferme de l'arséniate et un arsénite de rapport voisin de 3.

L'arsénite ainsi formé serait stable jusqu'aux environs de 1000° , température à laquelle il se décompose comme nous l'avons indiqué plus haut.

3. — Dans le cas du sel de calcium, l'arsénite formé au-delà de 800° aux côtés de l'arséniate a un rapport supérieur à 3. Il continue à se dissocier légèrement jusqu'à 950° , et plus activement à partir de cette température.

Nous sommes donc en accord avec les observations faites précédemment sur l'existence très problématique de l'arsénite tricalcique.

D'une façon générale, il semble que l'oxyde libéré par la dismutation réagit avec l'arsénite bibasique en phase solide, par conséquent, en fournissant un arsénite plus basique lequel ne commencerait à se décomposer qu'aux environs de 1000° .

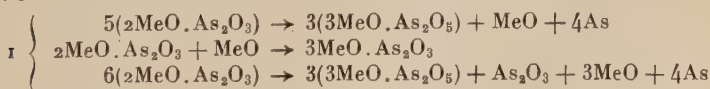
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons chauffé des mélanges équimoléculaires d'arsénite bibarytique et d'oxyde de baryum sous vide et avons obtenu, à 900° , un composé final formé de 77,5 p. 100 d'arsénite tribarytique, 16 p. 100 d'arséniate tribarytique et un excès de base provenant de la décomposition d'une fraction de l'arsénite bibarytique ; le sublimat était de l'arsenic.

Nous avons vu précédemment ce que la pyrolyse d'un ensemble formé d'arsénite bicalcique et de chaux fournissait.

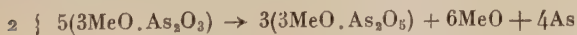
En conclusion, il apparaît que les arsénites bibarytique et bistrontique se décomposent en formant des arséniates et des arsénites tribarytiques et tristrontiques et que ces derniers sels se dissocient suivant le schéma indiqué plus haut. L'arsénite bicalcique se transformerait en arsénite tricalcique qui, moins stable que les autres, se décompose partiellement dès sa formation, ou en arsénite tétracalcique qui se dissocierait après 950° .

Nous proposons donc le schéma de décomposition ci-dessous :

a) *formation d'un arséniate et d'un arsénite tribasique :*



b) *décomposition de cet arsénite tribasique selon la réaction :*



Le tableau (cf. tab. XVI) de nos pertes de poids et des pertes théoriques tend à vérifier ces mécanismes.

TABLEAU XVI

Sels	1		2	
	Perte de poids en p. 100		Perte de poids en p. 100	
	Théorique	Trouvée	Théorique	Trouvée 1 000-1 050°
2BaO.As ₂ O ₃ . .	9,93	650-700° 9,9-10,1	11,9	10,4
2SrO.As ₂ O ₃ . .	12,3	650-700° 11,9-12,6	14,8	14,3
2CaO.As ₂ O ₃ . .	16,1	800-900° 16,7-17,0	19,6	19,3

3. ARSÉNITES MONOBASIQUES. — Les résultats et les courbes de pyrolyse de ces arsénites sont notés dans le tableau XVII et reportés sur le graphique 8 (p. 305).

Les analyses des prises d'essais au cours de la pyrolyse et la détermination du rapport moléculaire 2As/As₂O₃ du sublimat correspondant montrent que, d'une façon générale, les arsénites monobasiques se transforment en arsénites plus basiques avec libération d'anhydride arsénieux mais que simultanément les arsénites monobasiques et bibasiques se dismutent.

Au-delà de 500°, pour l'arsénite monobarytique et après 550° pour l'arsénite monostrontique, nous obtenons un arséniate tribasique pratiquement pur.

Nous noterons qu'un arsénite monostrontique porté directement à 550° et maintenu plusieurs jours à cette température a fourni de l'arséniate tristrontique et un arsénite ayant un rapport moléculaire voisin de 2. Ce mélange chauffé ensuite à 1 000° contenait encore des traces d'anhydride arsénieux.

Pour l'arsénite monocalcique, la pyrolyse conduit à un arsénite bibasique dont la formation intermédiaire est plus apparente que pour les sels précédents. Cet arsénite se stabiliserait dans une zone de chauffe comprise entre 550 et 700°, puis subirait la transformation indiquée précédemment. On ne peut pas toutefois séparer les deux opérations : dissociation thermique et dismutation, mais il semble principalement dans les cas des arsénites monobarytique et monostrontique que la dismutation porte sur l'arsénite bibasique formé, ou sur le mélange arsénite monobasique non encore décomposé et arsénite bibasique. C'est ce que nous avons essayé de montrer en chauffant :

1. — Une molécule d'arsénite monobarytique en présence d'une molécule d'oxyde de baryum. Nous avons obtenu à 500° :

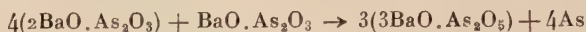
46,6 p. 100 d'arséniate tribarytique,
52,5 p. 100 d'arsénite tribarytique.

TABLEAU XVII

Sels	θ	Perte de poids sur produit sec en p. 100	Composition des échantillons	Sublimat ρ , mol $\frac{2As}{As_2O_3}$
$BaO \cdot As_2O_3$	350°	anhydre	20 p. 100 arséniate tribarytique $\frac{BaO}{As_2O_3} = 1,04$. + un composé de ρ mol	0,16 0,38
	420°	8,2		
	450°	24 h-24,5	70 p. 100 arséniate tribarytique + un composé de ρ mol = 1,33.	0,5 0,51 0,62 entre 450° et 1000°
	500°	48 h-25,8		
	550°	32	96 p. 100 arséniate tribarytique + un composé de ρ mol = 1,86.	
	1000°	34,3	Arséniate tribarytique de ρ mol = 2,99. Arséniate tribarytique de ρ mol = 3,1.	
$SrO \cdot As_2O_3$	350°	anhydre	60 p. 100 arséniate tristrontique $\frac{SrO}{As_2O_3} = 1,07$. + un composé de ρ mol	0,33 0,44
	500°	5,8		
	520°	26,6		
	530°	30,8	70,4 p. 100 arséniate tristrontique + un composé de ρ mol = 1,08.	0,48 0,8 entre 550° et 1050°
	550°	38,5	94 p. 100 arséniate tristrontique + un composé de ρ mol = 1,5.	
	600°	39,1	Arséniate tristrontique + traces As_2O_3 .	
	700°	39,1	Arséniate tristrontique de ρ mol = 3,01.	
	1000°	39,1	Arséniate tristrontique de ρ mol = 2,98.	0,5
	1050°	39,8	Arséniate tristrontique de ρ mol = 3,1.	
	essai porté directement à 550° pendant quelq. jours	39	90 p. 100 arséniate tristrontique + 10 p. 100 composé de ρ mol = 2,17.	
$CaO \cdot As_2O_3$	350°	6,1	5 p. 100 arséniate tricalcique + arsénite de ρ mol $\frac{CaO}{As_2O_3} = 1$.	As_2O_3 + traces As
	500°	8,5		
	550°	38,1		0,013
	650°	38,6	8,7 p. 100 arséniate tricalcique + arsénite de ρ mol = 1,71.	
		39,6	8,5 p. 100 arséniate tricalcique + arsénite de ρ mol = 2,07.	As_2O_3 + traces As
	700°	39,1	10 p. 100 arséniate tricalcique + arsénite de ρ mol = 1,98.	
	750°	46,5	71 p. 100 arséniate tricalcique + arsénite de ρ mol = 2,2.	As uniquement à cette θ
	850°	48,9		
	900°	49,6		
	1000°	50,1	83 p. 100 arséniate tricalcique + un composé de ρ mol $\frac{CaO}{As_2O_3} = 4,2$.	
		50,1	84 p. 100 arséniate tricalcique + un composé de ρ mol $\frac{CaO}{As_2O_3} = 4,5$.	
	1050°	50,9	91 p. 100 arséniate tricalcique + un composé de ρ mol $\frac{CaO}{As_2O_3} = 10,7$.	

D'après la nature du sublimat, un tiers de l'arsénite a réagi comme un arsénite monobarytique et le reste a formé en présence d'oxyde de baryum un arsénite tribarytique, lequel a subi une dismutation.

2. — Et un ensemble constitué par quatre molécules d'arsénite bibarytique et une d'arsénite monobarytique de manière à vérifier la possibilité de la réaction :



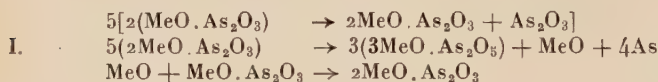
nous avons noté effectivement :

— à 400° un commencement de décomposition ;

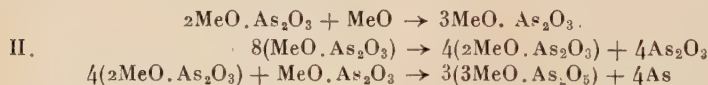
— à 600° la formation d'arséniate tribarytique renfermant 3,5 p. 100 d'arsénite bibarytique. Le dépôt sur le tube est constitué d'arsenic. Ce mélange s'est donc comporté comme s'il n'était formé que d'arsénite monobarytique.

Ces considérations nous autorisent à proposer deux schémas de réactions possibles.

A. *Cas des arsénites monobarytique et monostrontique :*



avec, en fin de réaction :



au total, tout se passant comme si :



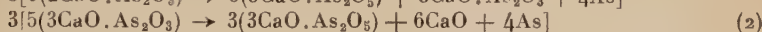
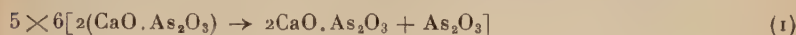
Remarques. — Selon le schéma I, une partie de l'arsénite monobarytique passe par le stade bi-, puis le bi- subit une dismutation et la molécule de base libérée se combine avec l'arsénite restant pour former à nouveau un arsénite bibasique. Etant donnée la composition du sublimat caractérisé par un rapport $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3 = 0,5$, il faut toutefois que 8 molécules d'arsénite monobasique se transforment en arsénite bibasique pour une molécule qui se dismute très rapidement à 500° ; on aurait donc une grande quantité d'arsénite bibasique qui se décomposerait ensuite par dismutation et formerait, comme nous l'avons vu, un mélange d'arsénite, d'arséniate tribasique et de base ; or nous obtenons un arséniate tribasique pratiquement pur.

Rappelons cependant, qu'un arsénite monostrontique porté directement à 550° et maintenu à cette température plusieurs jours contenait encore de l'anhydride arsénieux lorsque nous l'avons chauffé ensuite à

1 000°. Il semble que dans ce cas on ait stabilisé l'arsénite bistrontique formé.

Par contre selon le schéma II, tout se passe comme si nous avions affaire à un arsénite monobasique pur (il apparaît que nos résultats correspondant mieux à ce schéma qu'au précédent. Nous pensons que la dismutation s'opère sur un mélange d'arsénites mono- et bibasiques et non sur l'arsénite bibasique formé).

B. *Cas de l'arsénite monocalcique.* — Nous avons vu que cet arsénite subit d'abord une dissociation avec formation d'arsénite bicalcique, lequel se décomposerait, tout se passant comme si on avait :



en résumé :



avec la réserve qu'une faible partie subit la dismutation au cours de la dissociation (1).

Nous résumons dans ce tableau les pertes de poids trouvées pour les trois arsénites alcalino-terreux et les pertes théoriques calculées d'après les schémas de décomposition proposés.

TABLEAU XVIII

		Perte de poids en p. 100		$\rho \text{ mol } \frac{2\text{As}}{\text{As}_2\text{O}_3}$	
		Théorique	Trouvée	Théorique	Trouvée
BaO. As ₂ O ₃ . } SrO. As ₂ O ₃ . }	II	34,5	34,6	0,5	0,51
		40,2	39,9	0,5	0,50
CaO. As ₂ O ₃ . }	I	39,8	650° 39,2-39,6	As ₂ O ₃	
	2	48,8	850° 48,9	As	
	3	50,1	1 050° 50,9	As	

4. ARSÉNITE DE BARYUM DE RAPPORT MOLÉCULAIRE BaO/As₂O₃ = 3/2. — L'examen des résultats (tableau XIX) et l'observation de la courbe (graphique 9, p. 305) montrent que le mécanisme de la dissociation de cet arsénite est complexe et que nous n'avons pu mettre en évidence le phénomène d'une décomposition en composé plus basique au cours du chauffage.

La formation d'un arsénite plus riche en oxyde basique que celui de départ doit cependant s'effectuer, comme tend à le prouver le rapport moléculaire du sublimat $2\text{As}/\text{As}_2\text{O}_3$ inférieur à 2 à 440° et le fait que l'analyse du produit en fin de pyrolyse révélait la présence de traces d'anhydride arsénieux.

TABLEAU XIX

θ	Perte de poids sur produit sec en p. 100	Composition des échantillons	Sublimat $\rho \text{ mol } \frac{\text{As}}{\text{As}_2\text{O}_3}$
400° 420° 440°	Anhydre 9,2 quelques heures 6,0 16,9	56 p. 100 arséniate tri + arsénite $\rho \text{ mol} = 1,53$. 65 p. 100 arséniate tri + arsénite $\rho \text{ mol} = 1,55$.	0,44 1,78 (As adsorbé)
460° 480° 500° 550° 1 000°	18,3 18,3 18,3 19,0 19,2 19,5 19,5	89 p. 100 arséniate tri + arsénite $\rho \text{ mol} = 1,55$. 96 p. 100 arséniate tri + arsénite $\rho \text{ mol} = 1,52$. 97 p. 100 arséniate tri + arsénite $\rho \text{ mol} = 1,5$. Arséniate de $\rho \text{ mol } 2,96$ + traces As_2O_3 . Arséniate de $\rho \text{ mol } 3$. Arséniate de $\rho \text{ mol } 3,04$.	varie de 1,98 2,1

Il semble que l'on peut proposer le schéma de décomposition :

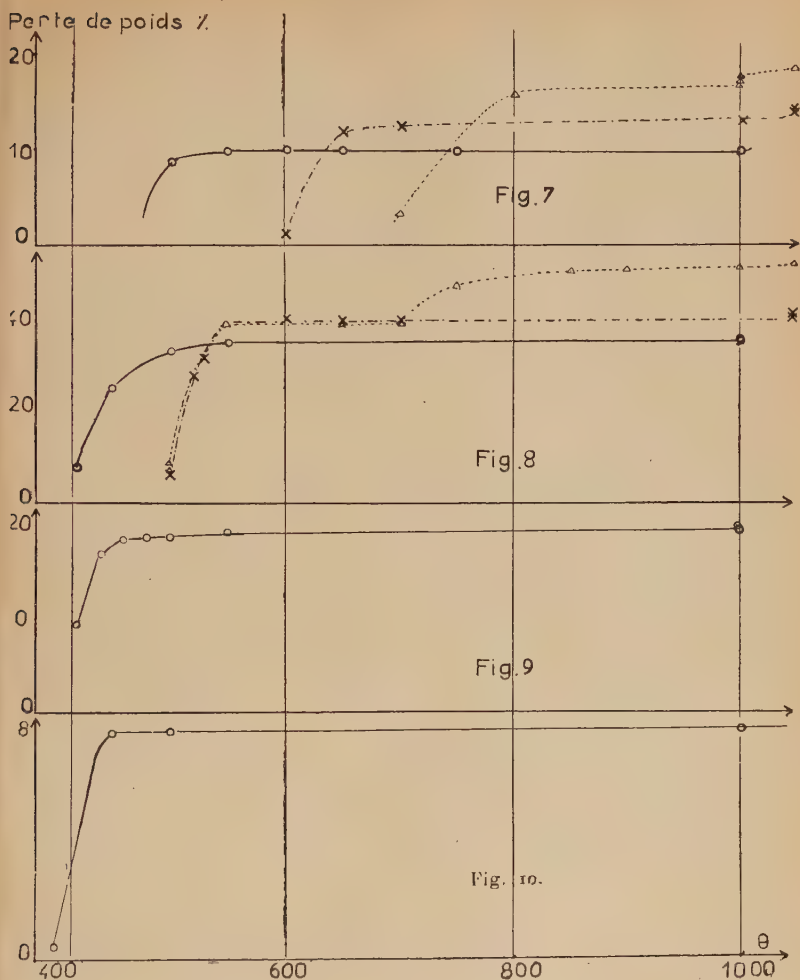


la perte théorique est de 19,3 p. 100.

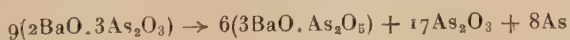
5. ARSÉNITE DE BARYUM DE RAPPORT MOLÉCULAIRE $= 2/3$.

TABLEAU XX

θ	Perte de poids sur produit sec en p. 100	Composition des échantillons	$\rho \text{ mol } \frac{\text{As}}{\text{As}_2\text{O}_3}$
200° 380° 400° 450° 500° 1 000°	Anhydre 6,8 48 48,5 48,5	11 p. 100 arséniate tribarytique + arsénite $\rho \text{ mol} = 0,66$. Arséniate tribarytique. " "	0,22



Cet arsénite subit à la fois la dismutation et la transformation en composé plus basique sans qu'il soit possible de dissocier les deux phénomènes tant elle est rapide. Tout se passe comme si :



la perte théorique est de 48,9 p. 100 (tableau XX, graphique 10).

En résumé, l'étude de la pyrolyse des arsénites alcalino-terreux nous suggère les conclusions suivantes :

Les arsénites caractérisés par un rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ égal ou supérieur à 2 subissent uniquement une dismutation.

Les arsénites caractérisés par un rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ inférieur à 2 subissent simultanément une dissociation avec formation d'un sel plus basique et une dismutation qui conduisent à un arséniate tribasique à peu près pur.

L'arsénite monocalcique fait toutefois exception en se transformant en arsénite bicalcique par simple dissociation.

6. **PYROLYSE DES ARSÉNITES EN PRÉSENCE D'AIR.** — Les différents auteurs qui ont étudié l'action de la chaleur sur les arsénites alcalino-terreux qu'ils avaient préparés n'ont pas spécifié, sauf Rushton (1932), s'ils opéraient en milieu inerte ou à l'air. Après avoir montré comment se comportent les sels que nous avons caractérisés, en les chauffant sous vide, il est intéressant de suivre leur décomposition lorsqu'on les pyrolyse en présence d'air.

Pour cette étude, nous avons remplacé le tube de silice, fermé, qui nous a servi précédemment, par un tube ouvert dans lequel nous avons fait circuler un courant d'air préalablement décarbonaté et déshydraté, par passage sur une colonne remplie de potasse et sur des tubes en U contenant de l'anhydride phosphorique.

Le sublimat est constitué uniquement d'anhydride arsénieux. Nous avons porté les différents arsénites à un chauffage progressif de 50° en 50° jusqu'à 500° par 24 heures.

Dans le tableau XXI ci-dessous, qui résume nos résultats, nous avons noté le seuil de décomposition, les pourcentages de l'anhydride arsénieux oxydé et sublimé par rapport à l'anhydride arsénieux initialement présent, et à 500° lors de l'analyse du composé, le rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_5$ du produit, calculé de façon à laisser inchangé le rapport moléculaire de l'arsénite de départ.

TABLEAU XXI

Sels	Seuil de décomposition	As_2O_3 sublimé en p. 100	As_2O_3 oxydé en p. 100	ρ mol $\frac{\text{MeO}}{\text{As}_2\text{O}_5}$ du composé
$2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$. .	400°	74,8	25,2	2,53
$\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	420°	60,1	38,4	2,87
$3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$. .	400°	45,4	53,7	2,87
$2\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	400°	43,5	50,6	2,81
$\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	450°	54,3	44,5	2,41
$2\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	450°	28,1	68	2,91
$\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	450°	49,5	50	2,09
$2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. .	450°	13	98	2,06

De l'examen de ce tableau, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. — Les arsénites alcalino-terreux chauffés en présence d'air se transforment à des températures égales ou inférieures à celles constatées lors de leur pyrolyse sous vide.

2. — Le rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_5$ supérieur à 2, dans les cas de sels de baryum et de strontium, nous fait écarter les hypothèses :

a) d'une oxydation agissant seule ;

b) d'un passage par des méta- et pyroarsénites, lesquels ne se décomposent qu'à partir de 600° pour les premiers et 800° pour les seconds (Guérin, 1937).

Il semble que, pour ces arsénites, la dissociation thermique, l'oxydation par l'oxygène de l'air et la dismutation interviennent simultanément dans ce mode de pyrolyse.

3. — Les arsénites de calcium ont un comportement différent puisque le rapport moléculaire du composé analysé à 500° est pratiquement égal à 2. L'arsénite bicalcique s'oxyderait simplement en arséniate correspondant tandis que l'arsénite monocalcique se transformerait en arsénite bicalcique lequel s'oxyderait à son tour.

Afin de mettre en évidence le passage de l'arsénite monocalcique par l'arsénite bibasique, nous avons pratiqué une analyse sur un échantillon maintenu pendant 6 heures à 450° . Dans ces conditions, 63,2 p. 100 de l'anhydride arsénieux initial sont oxydés et 65,8 p. 100 d'arséniate bicalcique sont en présence d'un arsénite bicalcique.

Nous retrouvons dans cette étude de la pyrolyse en présence d'air les remarques formulées à propos de la pyrolyse sous vide.

A savoir : 1. — Que l'arsénite monocalcique se décompose sous l'action de la chaleur en arsénite plus basique dont la formation temporaire est plus nette que pour les sels analogues de baryum et de strontium.

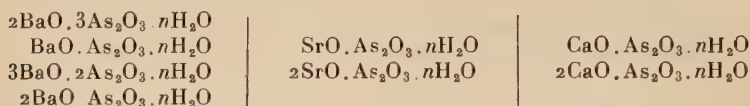
2. — Qu'on ne peut séparer les deux opérations : dissociation et oxydation.

3. — Que les arsénites de baryum et de strontium se décomposent d'une façon analogue, alors que ceux de calcium diffèrent. Toutefois, notons que l'arsénite monostrotrique a fourni un composé dont le rapport $\text{SrO}/\text{As}_2\text{O}_5$ est égal à 2,41 alors que l'arsénite de baryum équivalent a donné un produit de rapport 2,87. Ceci semble confirmer les résultats notés lors de la pyrolyse. Il y aurait formation d'un arsénite bistrotrique d'une façon moins visible que dans le cas de l'arsénite monocalcique, mais cependant décelable par le fait que dans l'étude de la pyrolyse en présence d'air on aboutit à un arséniate de rapport moléculaire $\text{SrO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2,4$ et dans celle de la pyrolyse sous vide à un arséniate tristrotrique contenant des traces d'anhydride arsénieux.

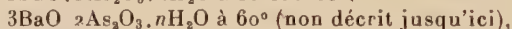
CONCLUSIONS

Les recherches précédemment exposées ont permis d'ajouter à nos connaissances sur les arsénites alcalino-terreux un certain nombre de faits nouveaux que nous résumerons ainsi :

1. — L'étude des systèmes $\text{BaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ à 20 et à 60°, par la méthode des restes, complétée par l'analyse directe et par l'examen des spectres de rayons X, nous a conduit à caractériser les sels suivants dont nous avons déterminé les domaines de stabilité :



Les diagrammes relatifs aux sels de calcium et de strontium présentent à 20 comme à 60° une très grande analogie. Celui relatif aux arsénites de baryum qui comporte à côté des sels mono- et bibasiques des composés particuliers :



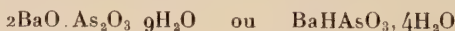
est nettement différent.

2. — La méthode des restes ne nous ayant pas permis de définir le degré d'hydratation des arsénites alcalino-terreux, nous avons pu connaître celui-ci en utilisant différents procédés et conclure ainsi :

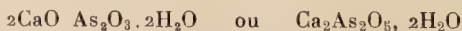
Le triarsénite bibarytique serait anhydre : $2\text{BaO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3$ de même que les arsénites monocalcique et monostrontique qui par conséquent seraient des métaarsénites : $\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$, $\text{SrO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ ou $\text{Sr}(\text{AsO}_2)_2$; par contre le sel de baryum correspondant serait un orthoarsénite monobarytique : $\text{BaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ba}(\text{AsO}_3\text{H}_2)_2$.

Le biarsénite tribarytique serait un sel hydraté (à 1 ou 2 molécules d'eau).

En ce qui concerne les arsénites bibasiques, il s'agirait d'orthoarsénites anhydres ou hydratés ($\text{Ba} - \text{Sr}$) :



et peut-être de pyroarsénite bihydraté (Ca)



3. — A l'exception de l'arsénite bibarytique à 60°, ces divers sels sont solubles ; toutefois, en ce qui concerne l'arsénite monocalcique, nous n'avons pu affirmer avec certitude s'il est soluble ou hydrolysable.

4. — En milieu aqueux les arsénites alcalino-terreux s'oxydent d'autant plus facilement que la concentration de la solution en ions arsénieux ou alcalino-terreux est plus grande; nous avons démontré que l'air est responsable de cette oxydation.

5. — Une étude systématique de la pyrolyse des divers arsénites caractérisés par leur rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_3$ nous a permis de constater :

a) que les composés de rapport moléculaire égal ou supérieur à 2 subissent uniquement une dismutation avec libération d'arsenic et formation d'arséniate tribasique et d'arsénite plus basique que l'arsénite initial;

b) que les arsénites de rapport moléculaire inférieur à 2 (exception faite pour l'arsénite monocalcique, qui se transforme en arsénite bicalcique, lequel se décompose par dismutation) subissent simultanément une dissociation thermique en composés plus basiques et une dismutation pour donner un arséniate tribasique avec départ d'anhydride arsénieux et d'arsenic.

6. — Chauffés en présence d'air, tous les arsénites alcalino-terreux se décomposent à des températures relativement basses mais, tandis que les sels de baryum et de strontium forment des composés de rapport moléculaire $\text{MeO}/\text{As}_2\text{O}_5$ supérieur à 2, les arsénites de calcium se transforment en arséniate bicalcique.

7. — Par leurs diverses propriétés, les arsénites de calcium se différencient nettement des arsénites de baryum; quant aux arsénites de strontium, ils manifestent un comportement intermédiaire, en se rapprochant pourtant davantage des arsénites de baryum.

*Laboratoire de M. le Professeur H. GUÉRIN,
Faculté des Sciences, Nancy.*

BIBLIOGRAPHIE

- E. ANDERSON et L. G. STORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1102-1105; 1924, **46**, 533-536.
 CH. L. BLOXAM. — *J. Chem. Soc.*, 1862, **15**, 294; *J. prakt. Chem.*, 1862, **87**, 118.
 C. BRAME. — *C. R. Acad. Sc.*, 1881, **92**, 188.
 L. A. BÜCHNER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1873 [1], **20**, 445.
 F. CLAUDET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1868 [1], **10**, 230; *J. Chem. Soc.*, 1868 [2], **6**, 179.
 E. FILHOI. — *J. Pharm. Chim.*, 1848 [3], **14**, 331-401; *Liebigs Ann.*, 1848, **68**, 310.

- P. FLEURY. — *J. Pharm. Chim.*, 1920 [7], **21**, 385.
- A. B. GARRETT, O. HOLMES et A. LAUBE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2024.
- H. GUÉRIN. — *Thèse de docteur ès Sciences Physiques : Contribution à l'étude des arsénates alcalino-terreux*, Paris, 1937.
- *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 1472; 1937 [5], **4**, 1885.
- *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 1133.
- *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 129.
- H. GUÉRIN et ARTUR. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 562-563.
- G. F. HÜTTIG. — *Z. anorg. Chem.*, 1920, **114**, 161.
- KENRICK. — *J. phys. Chem.*, 1908, **12**, 693.
- KÜHN. — *Arch. Pharm.*, 1852 [2], **69**, 273.
- H. MENZEL et L. SIEG. — *Z. Electrochem.*, 1932, **38**, 283.
- G. MORETTI. — *Schweiggers J. Ch. Phys.*, 1813, **9**, 169.
- M. NICLOUX. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1931, **13**, 857-873.
- *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, 758-761.
- J. PERPER. — *Beiträge zur Kenntnis der arsenigsäuren Salze*, Berlin, 1890
Dissertation Bern, 1897, 1-12.
- R. RAT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 59-60.
- C. REICHARD. — *Ber.*, 1894, **27**, 1033-1036.
- E. R. RUSHTON. — *J. phys. Chem.*, 1932, **36**, 1772-1798.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS. — *Z. phys. Chem.*, 1893, **11**, 75-109.
- J. F. SIMON. — *Pogg. Ann.*, 1837, **40**, 417.
- A. STAVENHAGEN. — *J. prakt. Chem.*, 1895, **51**, 1-18.
- J. STEIN. — *Liebigs Ann.*, 1850, **74**, 218-220.
- G. TAMMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 1926, **149-150**, 84.
- J. THOMSEN. — *Thermochemische Untersuchungen*. Leipzig, 1882, **2**, 234.
- A. R. TOURKY et A. A. MOUSA. — *J. Chem. Soc.*, 1949, **2**, 1305-1308.
- WACH. — *Schweiggers J. Chem. Phys.*, 1825, **43**, 359; 1830, **59**, 272.
- C. WINKLER. — *J. prakt. Chem.*, 1885 [2], **31**, 247.
-

LIVRES NOUVEAUX

Principes de synthèse organique (*Introduction au mécanisme des réactions*), par Jean MATHIEU et André ALLAIS avec la coll. de J. VALLS et P. POIRIER. Ouvrage publié sous la direction de Léon VELLUZ. Préface de Charles DUFRAISSE. 1 vol. 600 pages, nombreuses figures, tableaux (Masson et Cie, édit., Paris, 1957). Prix : Br. : 8 000 fr. ; cart. : 8 500 fr.

Cet ouvrage, qui forme l'avant-texte et comme l'introduction aux *Cahiers de Synthèse organique*, fournit un aperçu des théories modernes de la chimie organique, et tend à dégager les modes fondamentaux de raisonnement utilisés pour l'étude des mécanismes électro-niques. Partant de données classiques, il présente, sous une forme originale, l'analyse théorique des mécanismes de réactions. Le découpage des transformations en un nombre restreint d'éléments essentiels, mettant en jeu des influences électroniques constantes, permet d'interpréter des réactions, apparemment complexes, de synthèse organique.

Les *Principes de synthèse organique* comportent quatre chapitres :

I. — Facteurs électroniques : Liaisons et orbitales. Résonance (mésomérie). Effets inducteurs, mésomères et électromères. Acidité et basicité.

II. — Mécanisme des réactions : Type, ordre et molécularité des réactions. Éléments des réactions ioniques (attaques et départs, formation de carbanions et carbo-cations). Substitutions, additions, éliminations et transpositions ioniques. Transferts électroniques concertés (réactions push-pull). Réarrangements de systèmes tricentriques insaturés (tautomérie). Réactions radicaliques.

III. — Facteurs stériques : Encombrement. Configuration et conformation. Tension.

IV. — Aspect stérique des réactions : Substitutions (inversions, racémisations et rétentions de configuration). Additions (additions sur liaisons multiples, synthèse asymétrique). Éliminations. Transpositions.

Chaque chapitre, illustré par de nombreuses figures, comprend un relevé des principales publications et monographies relatives au mécanisme des réactions de synthèse organique.

P. I.

Le Gérant : G. MASSON.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE SYNTHÈSE DE LA FLUORAPATITE

Par GÉRARD MONTEL

INTRODUCTION

La plus grande partie du phosphore et du fluor naturels se trouve dans un phosphate de calcium complexe, la fluorapatite, de formule :



Cette formule peut être développée sous la forme $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, \text{CaF}_2$ représentation commode pour le chimiste, mais légèrement incorrecte pour le cristallographe.

L'abondance de ce composé, *qui constitue la matière première essentielle de l'industrie des engrais phosphatés*, traduit une affinité chimique remarquable entre les phosphates de calcium et les fluorures. Cette affinité a été souvent constatée au laboratoire et dans l'industrie : on sait ainsi, depuis les travaux de Carnot (1), que les phosphates contenus dans les os fossiles fixent les fluorures dissous. De même, la « rétrogradation » du phosphate bicalcique hydraté, qui fait perdre à cet engrais une partie de ses qualités fertilisantes, est due, d'après Delabre (2), à sa transformation en apatite sous l'action du fluorure de calcium. Enfin, Chaudron et Wallaëys (3) (4) ont montré que l'on peut préparer la fluorapatite, dès 550° C, par une réaction d'addition dans l'état solide, entre le phosphate tricalcique anhydre et le fluorure de calcium.

Mais on connaît mal, le plus souvent, les mécanismes des phénomènes qui contribuent à la synthèse de la fluorapatite : nous nous sommes proposé de préciser certains de ces mécanismes et de rechercher de nouvelles synthèses de ce composé.

Il était nécessaire, pour entreprendre utilement ce travail, de bien connaître la structure et les propriétés de la fluorapatite, et celles des phosphates de calcium qui interviennent dans les réactions ; les nombreuses recherches poursuivies dans ce domaine difficile depuis plus de

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 10 octobre 1956 devant la commission d'examen.

cinquante ans ont permis d'établir certains faits essentiels, auxquels nous nous sommes constamment référé.

Ainsi, la structure de la fluorapatite a été déterminée indépendamment par Naray-Szabo et Mehmél, vers 1930, et vérifiée récemment par Beevers et MacIntyre. Ces auteurs ont établi la répartition des atomes dans sa maille hexagonale, et cela nous a permis d'avancer certaines interprétations de ses propriétés.

D'autre part, les essais chimiques de Klement et Dinh, les importantes discussions cristallographiques de Gruner et MacConnel, de Hendricks et de ses collaborateurs, les expériences systématiques de Chaudron et Wallaëys, ont mis en évidence les multiples possibilités de substitution que présente le réseau très stable de la fluorapatite. Cette propriété remarquable interviendra au cours des nouvelles réactions de synthèse que nous avons étudiées.

La chimie des phosphates de calcium précipités présente de son côté une certaine complexité. Les phénomènes d'hydrolyse, particulièrement étudiés par Sanfourche et ses collaborateurs, y jouent un rôle important : ainsi un phosphate de calcium dissous se trouve généralement en présence du sel plus acide et du sel plus basique issus de son hydrolyse.

Une autre propriété des phosphates précipités en milieu basique exerce une influence prépondérante sur la chimie de ces composés : Jolibois et ses élèves ont montré, en effet, qu'il existe un large domaine de pH où la composition des phosphates de calcium basiques varie de celle du phosphate tricalcique hydraté $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, n\text{H}_2\text{O}$ à celle de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Depuis une quinzaine d'années, Brasseur, Melon et Dallemagne ont repris le problème et obtenu de nombreux résultats sur la structure et les propriétés des phosphates de calcium neutre et basique, et sur les apatites. Enfin, les travaux poursuivis par R. Wallaëys au laboratoire du Professeur Chaudron, à l'aide de nouvelles méthodes de recherches, ont abouti récemment à la préparation et à l'étude d'apatites très pures, et à l'identification précise des phosphates de calcium basiques, isomorphes des apatites (3) (4).

Nous avons abordé, à partir de cet ensemble de résultats bien établis, une étude de la synthèse de la fluorapatite. Les phosphates utilisés ont été, suivant les conditions expérimentales, soit les différents orthophosphates de calcium, soit les produits de leur pyrolyse ; les premiers ont participé à des réactions en présence d'eau, au voisinage de la température ordinaire, les seconds à des réactions par voie sèche, entre 500° et 1 000° C. Au cours des réactions étudiées, ces phosphates ont été mis en présence, soit de fluorure de calcium, soit de fluorure de sodium.

Cette étude a nécessité l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales : la diffraction des rayons X monochromatiques, réalisée suivant la méthode de Guinier (5) modifiée par Faivre et Chaudron (6),

nous a servi à l'identification des phases solides obtenues, à l'appréciation de leur pureté, à la détermination précise de leurs paramètres cristallographiques. Nous avons fait appel, en outre, à l'analyse chimique, et nous indiquerons dans le premier chapitre les méthodes analytiques que nous avons utilisées. Enfin, la thermopèse nous a permis de suivre la cinétique des réactions réalisées par voie sèche et d'étudier certaines apatites obtenues en présence d'eau.

A ces trois techniques fondamentales, nous avons adjoint dans certains cas la microscopie électronique, la diffraction électronique, les mesures de densité, l'absorption infra-rouge, grâce auxquelles nous avons fréquemment vérifié et complété les résultats fournis par les autres méthodes.

Notre étude présente deux aspects nettement distincts, que nous exposerons dans deux chapitres :

Chapitre premier. — Étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite en présence d'eau.

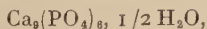
Chapitre II. — Étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite par voie sèche.

CHAPITRE PREMIER

Étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite en présence d'eau.

Les résultats obtenus récemment par Wallaëys (4) sur la fixation de la chaux par le phosphate tricalcique hydraté sont à l'origine de cette étude.

On a longtemps confondu le phosphate tricalcique hydraté :



et l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: leurs structures cristallines sont en effet trop voisines pour que les méthodes ordinaires de diffraction des rayons X permettent de les distinguer. Il est, en outre, impossible, comme l'ont montré Jolibois et ses élèves, de séparer nettement ces composés au cours de la neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux (7). Mais les résultats récents de Chaudron et Wallaëys (4), Dallemanne, Brasseur et Melon (8) ont mis en évidence de nettes différences entre ces deux phases : Wallaëys a remarqué, en particulier, que le phosphate tricalcique hydraté peut fixer d'importantes quantités de chaux dissoute et cela jusqu'à ce que la composition du précipité atteigne (et dépasse même) celle de l'hydroxyapatite :



Nous avons pensé que d'autres composés pouvaient jouer un rôle analogue à celui de la chaux et nous avons recherché si le fluorure de calcium, dont on connaît l'affinité pour les phosphates de calcium, pouvait être fixé, lui aussi, par le phosphate tricalcique hydraté (9) (10) (11).

I. — Réaction entre le phosphate tricalcique hydraté précipité et le fluorure de calcium en suspension dans l'eau. — Au cours de leurs essais dans ce domaine, Carnot (1), puis Sanfourche et Krapivine (12) se sont heurtés à l'extrême lenteur des phénomènes et cela les a conduits à utiliser l'action accélératrice de certains composés, comme le carbonate d'ammonium ou le gaz carbonique.

Nous nous sommes affranchi de l'usage de ces composés étrangers, qui pouvaient perturber les phénomènes étudiés, en mettant en œuvre des réactifs très divisés. Ainsi, le phosphate tricalcique hydraté a été préparé par double décomposition entre des solutions de phosphate disodique et de chlorure de calcium, en milieu ammoniacal exempt de gaz carbonique : cette méthode permet d'obtenir un précipité gélatineux de phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ stœchiométrique, si l'on respecte les conditions indiquées par Wallaeys (4). Nous avons évité de le sécher, afin de lui conserver son état de grande dispersion : après son lavage, le phosphate était remis en suspension dans l'eau distillée, dégazée et froide.

De même, le fluorure de calcium a été préparé par double décomposition entre des solutions de fluorure de sodium et de chlorure de calcium : on obtient aussi de cette façon un précipité gélatineux, qui peut être purifié par centrifugation et utilisé en suspension dans l'eau distillée, dégazée et froide. Le prélèvement de parties aliquotes des suspensions de phosphate ou de fluorure nous a permis de vérifier la pureté des produits préparés et de déterminer les quantités de solides dispersés.

Les suspensions de phosphate et de fluorure ont été mélangées dans différentes proportions et agitées dans des flacons de verre à bouchons rodés, sur un agitateur rotatif tournant à la vitesse de 50 tours/minute. L'agitation, effectuée à la température ordinaire, durait environ 5 jours : des essais préliminaires ont montré que ce temps est suffisant pour assurer un développement complet des réactions. Les suspensions, d'un volume de 250 cm³, contenaient environ 2 g de produit solide.

Après réaction, les précipités, filtrés et séchés à 80°, ont été étudiés par l'analyse chimique et les rayons X.

MÉTHODES DE DOSAGES UTILISÉES. — *Le phosphore* a été dosé sous forme de pyrophosphate de magnésium suivant la méthode de Schmitz (13), après séparation du calcium sous forme d'oxalate (14). Ce dosage est précis si le solide contient moins de 5 p. 100 de fluor.

— *Le fluor* a été dosé par volumétrie à l'aide du nitrate de thorium, en présence d'alizarine sulfonate de sodium. Ce dosage nécessite une séparation

préalable du fluor, qui a été effectuée par la méthode de Willard et Winter (15), améliorée par Gilkey, Robs et Hansen (16).

— Le calcium a été dosé par précipitation de l'oxalate, et dosage manométrique de ce dernier. Cette méthode donne des résultats précis (erreur $\leq 0,3$ p. 100), si l'on effectue le lavage sur filtre de l'oxalate avec les solutions suivantes, utilisées successivement :

- solution de 10 g d'oxalate d'ammonium dans 200 cm³ d'eau ;
- solution de 5 g d'oxalate d'ammonium dans 200 cm³ d'eau ;
- solution de 2,5 g d'oxalate d'ammonium dans 150 cm³ d'eau ;
- solution d'oxalate de calcium, saturée à 20° et employée à 80° : cette solution permet de terminer le lavage, jusqu'à ce que le filtrat ne trouble plus une solution chaude de chlorure de calcium.

On retrouve, par l'analyse des précipités, la composition du mélange réactif initial. Mais il n'est pas possible de déterminer de cette façon si le phosphate tricalcique hydraté et le fluorure de calcium se sont ou non combinés.

L'examen des précipités aux rayons X permet, au contraire, d'observer un phénomène intéressant :

On sait, en effet, que le phosphate tricalcique hydraté présente la structure hexagonale d'une apatite (4), mais son diagramme de rayons X est très diffus (fig. 1, cliché supérieur). On observe un affinement très net des raies de diffraction si le phosphate

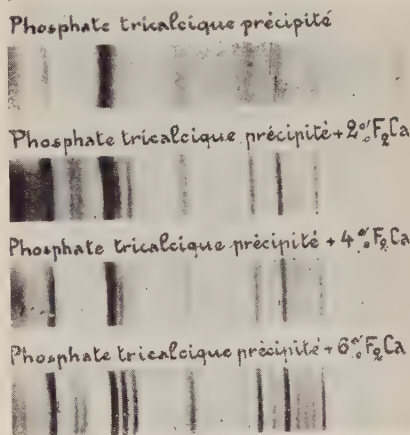


Fig. 1. — Variation du diagramme X du phosphate tricalcique hydraté quand il se combine au fluorure de calcium.

TABEAU I

Nombre de moles de CaF_2 utilisées pour une mole $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Paramètre a (kX)	Paramètre c (kX)
0	$9,44 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,005$
0,35	$9,42 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,005$
0,55	$9,40 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,005$
1	$9,36 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,005$

a été agité avec le fluorure de calcium. Cet affinement se précise d'ailleurs quand la proportion de fluorure s'accroît (fig. 1). On constate, en outre, une variation notable des paramètres de l'apatite au cours du phénomène (tableau I) ⁽¹⁾.

On voit les paramètres évoluer de ceux du phosphate tricalcique hydraté ($a = 9,44$ kX, $c = 6,87$ kX), vers ceux de la fluorapatite ($a = 9,350$ kX, $c = 6,870$ kX d'après Wallaëys) (3) (4). On peut interpréter ces résultats comme une pénétration du fluorure dans le réseau du phosphate : seul ce phénomène permet en effet de rendre compte d'une variation des dimensions réticulaires de ce dernier : il se formerait donc une fluorapatite précipitée, ou des composés intermédiaires entre ce sel complexe et le phosphate tricalcique hydraté, de formule générale :



On peut d'ailleurs considérer ces composés intermédiaires comme des apatites non stœchiométriques, dont les compositions présentent un défaut en fluor et en calcium.

Mais la fixation du fluorure de calcium par le phosphate tricalcique hydraté provoque une modification importante de certaines propriétés de ce dernier composé : nous avons étudié, à ce propos, les solubilités des fluorapatites précipitées de différentes compositions dans le citrate d'ammonium et dans l'acide citrique, ainsi que leur réaction avec le phosphate monocalcique dissous.

La solubilité des fluorapatites précipitées dans le citrate d'ammonium alcalin, réactif couramment utilisé pour apprécier la valeur fertilisante des phosphates de calcium, varie sensiblement avec leur teneur en fluor (tableau II) ⁽²⁾.

TABLEAU II

Nombre de moles de CaF_2 fixées par mole de $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, 1/2\text{H}_2\text{O}$	Solubilité p. 100 dans le citrate d'ammonium alcalin
0	7,00
0,39	3,84
0,56	2,11
0,71	0,72
0,8	indosable

⁽¹⁾ Toutes nos mesures de paramètres ont été effectuées par rapport à l'arête de la maille du chlorure de sodium déterminée par Straumanis : $a = 5,6273$ kX.

⁽²⁾ La solubilité des phosphates de calcium dans le citrate d'ammonium alcalin a été déterminée par la méthode officielle française (17) améliorée par Delabre (2).

En particulier, la fluorapatite sensiblement stœchiométrique obtenue en présence d'eau est insoluble dans le citrate d'ammonium alcalin, tout comme la fluorapatite naturelle ou celle que l'on obtient par voie sèche.

L'action de l'acide citrique à 20 p. 100 sur la fluorapatite dépend au contraire du mode de formation de cette dernière : on sait, en effet, que la fluorapatite obtenue par voie sèche, à 800°, est insoluble dans ce réactif (4). L'acide citrique dissout au contraire rapidement la fluorapatite stœchiométrique préparée à la température ordinaire, en présence d'eau.

Cette influence du mode de formation de l'apatite sur certaines de ses propriétés revêt certainement une grande importance ; nous pensons, en effet, qu'elle doit être due à l'existence de plusieurs constitutions possibles de ce composé, caractérisées peut-être par des répartitions différentes des forces de liaison. Nous développerons cette idée à la fin du chapitre.

Les résultats précédents ont été obtenus avec de la fluorapatite séchée à 80°. On peut se demander si la fixation du fluorure par le phosphate ne s'effectuerait pas à la faveur du séchage, au lieu de se produire au cours de l'agitation. L'étude d'une autre propriété va nous permettre de répondre à cette question et mettre en outre en évidence un phénomène qui interviendra dans la plupart des réactions que nous rencontrerons par la suite. Il s'agit de l'action du phosphate monocalcique dissous sur la fluorapatite précipitée.

On sait que le phosphate tricalcique hydraté réagit avec le phosphate monocalcique dissous, à la température ordinaire : il se forme du phosphate bicalcique hydraté, suivant l'équation II (18) :

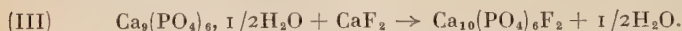


Mais si la solution de phosphate monocalcique se trouve en présence de fluorapatite précipitée, *séchée ou non*, cette réaction ne se produit plus : la fixation du fluorure a conféré au phosphate tricalcique une résistance totale à l'action du phosphate diacide de calcium. Il est d'ailleurs remarquable que le blocage de la réaction II se produise dès que le phosphate tricalcique a fixé 2 p. 100 de fluorure de calcium, soit environ le quart de la proportion correspondant à la formule de la fluorapatite.

Ce résultat montre bien que la fixation a lieu au cours de l'agitation. Il confirme, en outre, les conclusions de l'étude des précipités aux rayons X : en effet, si le précipité qui contient 2 p. 100 de fluorure de calcium correspondait à un mélange de phosphate tricalcique hydraté et de fluorapatite stœchiométrique, le phosphate tricalcique devrait réagir de son côté et donner naissance au phosphate bicalcique, quand il est mis en présence du monocalcique dissous. Or, il n'en est rien. On

doit donc penser que ce précipité ne contient qu'une phase comme nous l'avait montré l'étude aux rayons X.

En résumé, le phosphate tricalcique hydraté fixe le fluorure de calcium en suspension dans l'eau, comme il fixe la chaux. La réaction est représentée par l'équation :



Ce phénomène, aisément décelé par les rayons X, s'effectue progressivement et permet d'obtenir toutes les solutions solides de compositions intermédiaires entre celles du phosphate tricalcique hydraté et de la fluorapatite. Il modifie profondément certaines propriétés du phosphate tricalcique initial et cela va nous permettre d'interpréter l'action du fluorure de calcium sur le phosphate bicalcique hydraté, que nous exposons maintenant.

II. — Réactions entre le phosphate bicalcique hydraté et le fluorure de calcium, le carbonate de calcium ou le fluorure de sodium. —

Le phosphate bicalcique hydraté $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, est très sensible à l'action des fluorures, lorsqu'il se trouve en présence d'eau. Delabre (2) observe dans ces conditions une « rétrogradation » du phosphate bicalcique, c'est-à-dire une diminution de ses qualités fertilisantes. Nous allons préciser le mécanisme des réactions chimiques encore mal connues qui provoquent cette transformation.

Le phosphate bicalcique hydraté utilisé dans ces essais a été préparé par deux méthodes : la double décomposition, en milieu acide, entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium (méthode du Codex) d'une part, et la neutralisation partielle de l'acide phosphorique par un lait de chaux, en quantité calculée, d'autre part. Les phosphates préparés par ces deux méthodes présentent le même diagramme de rayons X et la même composition chimique. Ils réagissent de la même façon.

Les suspensions de phosphate bicalcique hydraté, dont nous avons étudié l'évolution, contenaient de 1,5 à 4 g de sel dans 200 ou 250 cm³ d'eau distillée dégazée. Ces proportions ont été choisies de telle sorte que les solutions de phosphate monocalcique qui pouvaient se former, restent dans un domaine de concentration tel qu'une hydrolyse ne soit pas à craindre ; il est, en effet, bien connu que le phosphate monocalcique dissous s'hydrolyse en acide phosphorique et phosphate bicalcique, quand la concentration de sa solution dépasse une certaine valeur, fonction de la température (1 g/100 cm³, à 20°, d'après Sanfourche et Focet (19)). Il était évidemment très important d'éviter ce phénomène qui venait s'ajouter à celui que nous nous proposons d'étudier.

Les suspensions de phosphate bicalcique hydraté ont été agitées de façon continue à la température ordinaire, à l'abri de l'air, dans des flacons de verre de 250 cm³ à bouchon rodé. En l'absence de tout autre

réactif, on ne décèle dans ces conditions aucune évolution du phosphate bicalcique hydraté ; ce résultat correspond bien aux conclusions de Schloesing (20), Sanfourche (21).

Mais il en est tout autrement si ce phosphate se trouve *en présence de fluorure de calcium* : on assiste alors à la formation de la fluorapatite précipitée, tandis que du phosphate monocalcique se dissout. Ce dernier phénomène permet de suivre la réaction par des mesures du pH de la solution. On constate ainsi que la vitesse dépend de la proportion de fluorure utilisée : la courbe I (fig. 2) traduit, en effet, une réaction lente quand la suspension contient 0,113 g de fluorure « gélatineux » pour 3 g de phosphate, tandis que la courbe III, correspondant à une proportion de fluorure environ 10 fois plus élevée, représente un phénomène beaucoup plus rapide. Cette influence de la proportion de fluorure sur la

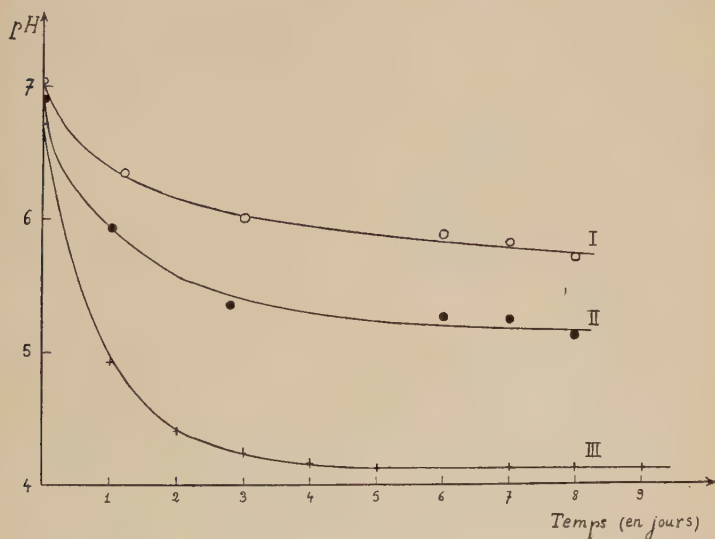


Fig. 2. — Variation du pH au cours de la réaction du phosphate bicalcique hydraté avec différentes proportions de fluorure de calcium, à 18°. Les différentes courbes correspondent aux proportions de réactifs suivantes :

	Eau	Phosphate bicalcique	Fluorure de calcium
	—	—	—
Courbe I	250 cm ³	3 g	0,113 g
Courbe II	250 cm ³	3 g	0,226 g
Courbe III	250 cm ³	3 g	1 g

vitesse de la réaction est due, très probablement, au rôle prépondérant que tient, dans cette cinétique, la dissolution du fluorure de calcium :

ce dernier, très peu soluble, se dissout plus rapidement quand sa surface de contact avec le milieu liquide est plus élevée, c'est-à-dire quand sa proportion est plus importante.

Il est aisé de vérifier la nature des composés formés au cours du phénomène. L'analyse chimique des solutions indique que le sel dissous est bien du phosphate monocalcique (tableau III).

TABLEAU III

Composition de la suspension initiale	Ca ⁺⁺ dissous (mg)	PO ₄ ⁼ dissous (mg)	Rapports molaires Ca ⁺⁺ /PO ₄ ⁼
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 1,7 g CaF ₂ 0,3 g Eau 200 cm ³	62,3	278,3	0,53
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 1,7 g CaF ₂ 0,5 g Eau 200 cm ³	76,7	363,9	0,50
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 1,7 g CaF ₂ 0,7 g Eau 200 cm ³	100,7	469,6	0,51

Le rapport molaire Ca⁺⁺/PO₄⁼ trouvé est légèrement supérieur au rapport théorique (0,50), mais cela est dû probablement à la légère solubilité des phosphates précipités, plus riches en calcium.

L'examen des précipités aux rayons X montre qu'ils sont constitués de fluorapatite. La finesse de leurs clichés, leurs paramètres cristallographiques correspondent à ceux que l'on observe avec la fluorapatite préparée à partir du phosphate tricalcique hydraté ($a = 9,37 \pm 0,01$ kX; $c = 6,87 \pm 0,005$ kX). Comme cette dernière, la fluorapatite obtenue est insoluble dans le citrate d'ammonium alcalin, soluble dans l'acide citrique 20 p. 100. Nous avons tenté son analyse chimique, mais les résultats obtenus sont très dispersés. Des essais témoins ont montré que le gros excès de fluorure de calcium, utilisé pour réaliser des réactions suffisamment rapides, était la cause de ces difficultés : les dosages du calcium et du phosphore sont en effet imprécis en présence d'une forte proportion de fluor.

En conclusion, la réaction du fluorure de calcium sur le phosphate bicalcique hydraté, en présence d'eau, à la température ordinaire, donne naissance à la fluorapatite et au phosphate monocalcique : ce phénomène a été également signalé par Delabre (2) et, plus récemment, par Scharrer, Gericke et Jung (22). Mais son mécanisme n'avait pas

encore été élucidé. L'étude des propriétés de la fluorapatite précipitée, que nous avons exposée au début de ce chapitre, nous permet d'aborder une interprétation de ce phénomène.

Considérons, en effet, le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté comme une réaction équilibrée :



Dans le sens 2, la réaction évolue presque complètement ; Melon et Dallemanne (18) obtiennent de cette façon le phosphate bicalcique hydraté.

Dans le sens 1, nous avons vu que la réaction n'évolue pas suffisamment, à la température ordinaire, pour être décelée. Nous admettons qu'il existe un équilibre entre ces deux réactions antagonistes, de telle sorte que le phosphate bicalcique se trouve toujours en présence de très petites quantités de phosphates tricalcique et monocalcique dissous, résultant de son dédoublement.

L'action du fluorure de calcium peut alors être interprétée. Nous savons, en effet, que ce sel se combine au phosphate tricalcique hydraté : il se forme la fluorapatite, sur laquelle le phosphate monocalcique est sans action. Le phosphate tricalcique hydraté se trouve ainsi éliminé du système : le principe du déplacement de l'équilibre de Le Chatelier indique que, dans ces conditions, le dédoublement se poursuit tant que le milieu contient du fluorure de calcium.

Cette interprétation permet de concevoir d'autres réactions capables de provoquer le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté : il suffit, en effet, qu'un réactif puisse se combiner soit au phosphate tricalcique hydraté, soit au phosphate monocalcique, soit à ces deux composés, pour qu'il déplace l'équilibre. Nous allons envisager l'action de deux réactifs répondant à ces conditions : le carbonate de calcium et le fluorure de sodium.

Le carbonate de calcium du commerce ne semble donner lieu à aucune action. Au contraire, le carbonate fraîchement préparé, non séché, réagit : si l'on met en effet ce carbonate en présence de phosphate bicalcique hydraté, dans des conditions analogues à celles qui ont été réalisées avec le fluorure de calcium, on obtient du phosphate tricalcique hydraté. Ce dernier se présente parfois sous forme de cristallites bien formés que l'on peut observer par microscopie électronique, mélangés à des agrégats de phosphate sans cristallisation apparente. Nous reviendrons plus loin sur la formation du phosphate tricalcique hydraté cristallisé.

Il est possible d'obtenir, par cette réaction, du phosphate tricalcique pur, si l'on utilise les proportions de réactifs suivants :

$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1 g
CaCO_3	0,3 g
Eau distillée	200 cm ³

Ces proportions correspondent exactement à l'équation chimique :

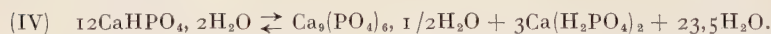


Cette équation traduit une neutralisation de la troisième acidité de l'acide phosphorique par le carbonate de calcium. Mais les constantes d'acidité des acides phosphorique et carbonique sont incompatibles avec une telle représentation. Leurs valeurs sont en effet les suivantes (48) :

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \left\{ \begin{array}{l} K_1 = 1,1 \times 10^{-2} \\ K_2 = 7,5 \times 10^{-8} \\ K_3 = 4,8 \times 10^{-13} \end{array} \right. \quad \text{H}_2\text{CO}_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} K'_1 = 3,5 \times 10^{-7} \\ K'_2 = 4,4 \times 10^{-11} \end{array} \right.$$

On voit que la troisième constante d'acidité de l'acide phosphorique, qui correspond à l'acidité libre du phosphate bicalcique, est plus faible que les deux acidités de l'acide carbonique. Cela interdit la réaction V. On peut cependant lever cette difficulté si l'on décompose le phénomène en deux réactions élémentaires.

Reprenons, en effet, l'équilibre de dédoublement du phosphate bicalcique hydraté :



Il donne naissance au phosphate tricalcique hydraté et à du phosphate monocalcique. Or, ce dernier réagit aisément à la température ordinaire, avec le carbonate de calcium. Il se forme du phosphate bicalcique hydraté suivant l'équation :



Le carbonate de calcium peut donc éliminer le phosphate monocalcique du système représenté par l'équation IV et déplacer ainsi l'équilibre de dédoublement du phosphate bicalcique hydraté.

On peut d'ailleurs remarquer que la réaction V est équivalente à l'ensemble des réactions IV et VI, mais cette dernière représentation semble plus correcte.

Le fluorure de sodium dissous provoque, lui aussi, le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté. Il se forme la fluorapatite précipitée, dont la composition chimique, les paramètres cristallographiques, les propriétés sont identiques à ceux de l'apatite fluorée préparée à partir du phosphate tricalcique hydraté.

Il se dissout, au cours de la réaction, un composé acide, et l'on peut suivre l'évolution des phénomènes, par des mesures du pH des solutions : on voit, sur les courbes de la figure 3 que le fluorure de sodium provoque un dédoublement du phosphate bicalcique hydraté plus rapide que le fluorure de calcium en proportion correspondante.

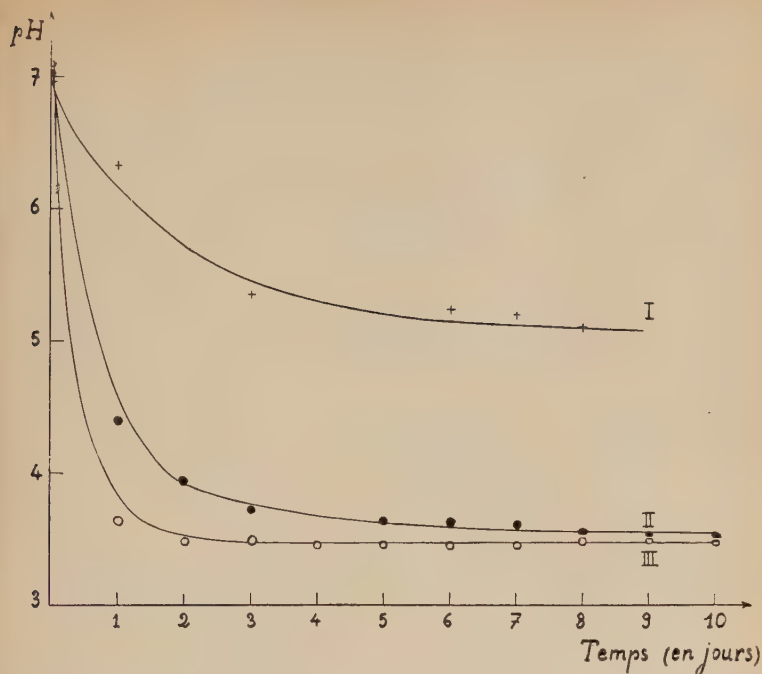


Fig. 3. — Variation du pH au cours de la réaction du phosphate bicalcique hydraté avec le fluorure de calcium (courbe I), ou le fluorure de sodium (courbes II et III).

Les courbes correspondent aux proportions de réactifs suivantes :

	Eau	Phosphate bicalcique	Fluorure de calcium
Courbe I	250 cm ³	3 g	0,22 g
			Fluorure de sodium
Courbe II	200 cm ³	3 g	0,122 g
Courbe III	200 cm ³	3 g	0,244 g

L'analyse chimique des solutions montre que les proportions relatives des ions PO_4 , Ca^{++} et F^- varient avec la concentration initiale de la solution fluorée (tableau IV).

(Nous avons vérifié par la détermination de la teneur en sodium des précipités que la totalité des ions Na^+ introduits sous forme de NaF reste en solution.)

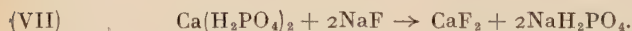
Les résultats expérimentaux peuvent être aisément retrouvés par la

théorie, comme en témoignent les chiffres juxtaposés dans les colonnes « dosé » et « calculé » du tableau IV.

TABLEAU IV

Mélange initial	PO ₄ ⁼⁼ (en g)		Ca++ (en g)		F— (en g)	
	Dosé	Calculé	Dosé	Calculé	Dosé	Calculé
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 4 g NaF 0,1628 g Eau 250 cm ³	1,09	1,10	0,52	0,54	0	0
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 4 g NaF 0,3256 g Eau 250 cm ³	1,09	1,10	0,075	0,077	0	0
CaHPO ₄ , 2H ₂ O . . . 4 g NaF 0,6511 g Eau 250 cm ³	1,09	1,10	0	0	0,073	0,074

On considère pour cela l'équilibre de dédoublement du phosphate bicalcique hydraté : le fluorure de sodium réagit en effet avec le phosphate monocalcique résultant de ce dédoublement suivant l'équation VII :



Le fluorure de calcium ainsi formé se combine, à son tour, avec le phosphate tricalcique hydraté produit (équation III). Cette réaction élimine, comme nous l'avons vu, le phosphate tricalcique du système.

Le fluorure de sodium réagit de la sorte avec les deux produits du dédoublement du phosphate bicalcique hydraté et ces deux actions se complètent. Ainsi, une quantité de fluorure de sodium insuffisante pour transformer totalement le phosphate monocalcique en monosodique, peut provoquer un dédoublement complet du bicalcique : il suffit pour cela que la quantité de fluorure de calcium formée représente la proportion nécessaire pour transformer tout le tricalcique en fluorapatite.

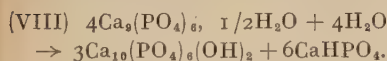
En conclusion, le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté ne se produit, dans nos conditions expérimentales, qu'en présence de réactifs capables de déplacer l'équilibre, comme le fluorure de calcium, le carbonate de calcium, le fluorure de sodium.

On pourrait penser que tous les composés capables de précipiter le calcium du phosphate monocalcique provoquent le dédoublement du

phosphate bicalcique hydraté. En réalité, ces réactifs doivent répondre à certaines conditions : si le sel de calcium formé est en effet moins soluble que le phosphate tricalcique hydraté, ce dernier peut être également décomposé : l'oxalate d'ammonium, le carbonate de sodium réagissent sur le phosphate bicalcique hydraté en donnant uniquement naissance aux sels de calcium correspondants. Si le sel de calcium formé est au contraire trop soluble, la petite quantité de calcium dissoute à l'équilibre (équation IV) n'est pas précipitée, et l'équilibre n'est pas déplacé : le sulfate de sodium, par exemple, est sans action sur le phosphate bicalcique hydraté.

Une telle représentation du dédoublement d'un phosphate de calcium peut être également appliquée, comme nous allons le montrer, au phosphate tricalcique hydraté.

III. — *Étude des réactions entre le phosphate tricalcique hydraté et le fluorure de sodium dissous.* — On sait que le phosphate tricalcique hydraté s'hydrolyse, en présence d'une forte proportion d'eau, pour donner naissance au phosphate bicalcique et à l'hydroxyapatite (21) :



Il nous a paru intéressant de rechercher si cette réaction pouvait être, ou non, considérée comme un équilibre.

Nous savons déjà que le fluorure de calcium ne provoque pas d'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté : il se fixe sur le phosphate pour former la fluorapatite. Le fluorure de sodium, au contraire, provoque une évolution du phosphate tricalcique hydraté. Cette réaction est abondamment étudiée depuis quelques années, car elle intervient dans l'action protectrice ou dégradante des fluorures dissous dans les eaux de consommation sur les os et les dents (23) (24). Le problème chimique n'a cependant pas été clairement posé à cause de la confusion qui régnait encore sur les caractères propres au phosphate tricalcique hydraté et à l'hydroxyapatite. Les résultats récents de Chau-

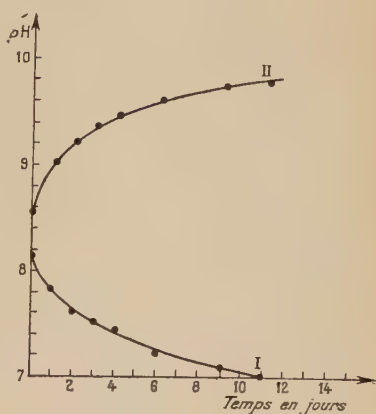


Fig. 4. — Variation du pH au cours de la réaction du phosphate tricalcique hydraté et du fluorure de sodium.

Courbe I : Réaction avec une solution contenant 0,05 g de NaF dans 200 cm³ d'eau.

Courbe II : Réaction avec une solution contenant 0,2 g de NaF dans 200 cm³ d'eau.

dron et Wallaëys, dans ce domaine (3) (4), nous ont apporté les connaissances indispensables à l'étude de ce problème.

Lorsque l'on suit la réaction du phosphate tricalcique hydraté et du fluorure de sodium dissous par des mesures du pH des solutions, on constate une acidification de la solution quand la concentration du fluorure est faible (0,05 g/200 cm³ de NaF) et une augmentation du pH, au contraire, quand la solution fluorée est plus concentrée (0,2 g/200 cm³ de NaF). On voit, sur la figure 4, ces deux évolutions en sens inverses.

L'analyse chimique des solutions permet de préciser ce résultat. Le tableau V montre, en effet, la formation d'un phosphate de sodium au cours de la réaction, que l'on retrouve à côté du fluorure de sodium qui n'a pas réagi.

TABLEAU V

Mélange initial	PO ₄ ⁼⁼ dissous (mg)	F ⁻ dissous (mg)	Na ⁺ correspondant aux ions PO ₄ ⁼⁼	Rapports ⁽¹⁾ ioniques Na ⁺ /PO ₄ ⁼⁼
Ca ₃ (PO ₄) ₆ , 1/2H ₂ O. 2,5 g NaF 0,068 g Eau 200 cm ³	112	7	27	0,99
Ca ₃ (PO ₄) ₆ , 1/2H ₂ O. 2,5 g NaF 0,136 g Eau 200 cm ³	168	10	62	1,52
Ca ₃ (PO ₄) ₆ , 1/2H ₂ O. 2,5 g NaF 0,204 g Eau 200 cm ³	196	20	86	1,80
Ca ₃ (PO ₄) ₆ , 1/2H ₂ O. 2,5 g NaF 0,272 g Eau 200 cm ³	221	40	100	1,87

⁽¹⁾ Les rapports ioniques Na⁺/PO₄⁼⁼ ont été établis après avoir éliminé les ions Na⁺ correspondant aux ions F⁻ encore présents.

Des dosages du sodium dans les précipités obtenus après réaction, par la méthode des traceurs radioactifs, ont indiqué que la quantité de sodium retenu par ces précipités était très faible : nous avons donc considéré que la totalité du sodium introduit sous forme de fluorure reste en solution.

On constate, sur le tableau V, que les solutions diluées de fluorure de sodium provoquent la dissolution de phosphate monosodique acide. Au contraire, la solution fluorée la plus concentrée donne naissance à un composé voisin du phosphate disodique, basique.

Afin de bien comprendre les phénomènes, nous avons étudié les précipités obtenus. Cette étude, particulièrement délicate, a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques.

La diffraction des rayons X montre que ces précipités sont des apatites ; leurs diagrammes présentent des raies plus fines que le phosphate tricalcique hydraté de départ, et le paramètre a de leurs mailles hexagonales varie avec la proportion de fluorure de sodium utilisé. Mais ce paramètre tend vers une valeur limite $a = 9,38 \text{ kX}$, quand la proportion de fluorure de sodium croît.

Après un chauffage de ces précipités à 900° , on obtient soit un mélange de phosphate tricalcique anhydre et d'apatite, soit une apatite pure si la solution contenait suffisamment de fluorure de sodium. Les paramètres de cette apatite calcinée pure sont :

$$\begin{aligned} a &= 9,380 \pm 0,002 \text{ kX}; \\ c &= 6,860 \pm 0,002 \text{ kX}. \end{aligned}$$

L'étude thermogravimétrique, d'autre part, permet de caractériser et de doser, dans ces précipités, le phosphate tricalcique hydraté, l'hydroxyapatite et la fluorapatite, suivant une méthode due à Wallaëys (4).

On peut, en effet, au cours d'une première thermopeseée en température croissante jusqu'à 900° , caractériser le phosphate tricalcique hydraté, par l'anomalie que présente, à 800° , sa courbe de thermopeseée (voir fig. 9). Cette anomalie correspond à la déshydratation du phosphate, représentée par l'équation IX (3) (4) :



L'amplitude du phénomène permet donc de doser le phosphate tricalcique hydraté.

Après ce premier chauffage, le produit calciné est mélangé avec 10 p. 100 de fluorure de calcium et l'on effectue une nouvelle thermopeseée en température croissante. On assiste alors, à partir de 600° , à une perte de poids progressive due à l'action du fluorure de calcium sur l'hydroxyapatite présente (4) :

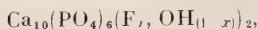


La détermination de la perte d'eau permet de doser l'hydroxyapatite.

On obtient enfin, par différence ou par dosage préalable du fluor, la teneur du précipité en fluorapatite.

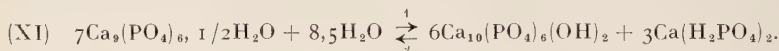
La thermopeseée permet de conclure que, si l'on fait abstraction du phosphate tricalcique hydraté qui n'a pas réagi, les précipités

obtenus sont des apatites mixtes, fluor-hydroxylées, de formule :

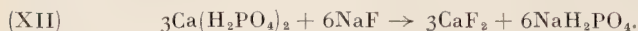


où x croît avec la concentration initiale de la solution fluorée de 0,3 à 0,6. Le paramètre a de ces apatites est très voisin de 9,380 kX : ce paramètre correspond, d'après Wallays, à un coefficient $x=0,5$ et les rayons X viennent ainsi confirmer les résultats des dosages.

On interprète bien ces résultats expérimentaux, si l'on se rapporte à la réaction équilibrée d'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté. Cette réaction donne en effet naissance à l'*hydroxyapatite* et au phosphate bicalcique (équation VIII, p. 327). Mais nous avons montré que ce dernier se dédouble complètement, en présence de fluorure de sodium, pour donner la fluorapatite et du phosphate monocalcique. Il est donc plus commode de représenter l'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté, en présence de fluorure de sodium, par l'équation XI :

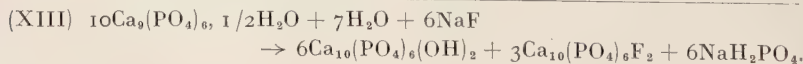
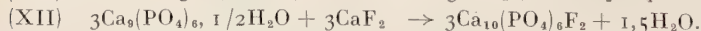
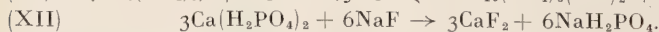
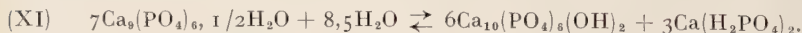


La concentration du phosphate monocalcique à l'équilibre ne semble pas être importante, à la température ordinaire, car l'hydrolyse n'est pas sensible, en présence de petites quantités d'eau. Mais le fluorure de sodium déplace l'équilibre dans le sens 1, en éliminant le phosphate monocalcique du système par suite de la réaction XII :



Le fluorure de calcium formé par cette réaction vient alors se fixer sur le phosphate tricalcique hydraté qui n'a pas encore été hydrolysé et donne naissance à la fluorapatite. On explique de cette façon la formation des apatites fluorées et hydroxylées, ainsi que la dissolution du phosphate monosodique que nous avons observée avec les solutions de fluorure de sodium les plus diluées.

Si l'on représente l'ensemble des phénomènes par une réaction globale, on retrouve en outre la composition de l'apatite fluorhydroxylée obtenue dans ces conditions ($x = 0,3$) ; on a, en effet :



Mais ce mécanisme ne permet pas d'interpréter la formation du phosphate de sodium à réaction basique. Il faut alors faire intervenir un

autre phénomène : la réaction du fluorure de sodium dissous sur l'hydroxyapatite.

Lorsque l'on met en présence de l'hydroxyapatite et une solution de fluorure de sodium, il se produit une réaction d'échange qu'ont observée de nombreux auteurs (11) (22) (23) (24) :



Cette réaction donne naissance à de la soude, d'une part, et à une apatite mixte fluor-hydroxylée d'autre part.

Mais, comme dans toute réaction d'échange, on assiste à un phénomène limité : seule une fraction y des hydroxyles de l'hydroxyapatite est remplacée par des ions F^- . Et nous avons observé que cette fraction y est extrêmement faible quand la concentration de la solution de fluorure de sodium est de l'ordre de 0,05 g de $\text{NaF}/200 \text{ cm}^3$ de solution.

Pratiquement, la réaction XIV n'intervient pas quand les solutions fluorées sont très diluées. Elle intervient au contraire quand ces solutions sont plus concentrées (0,2 g $\text{NaF}/200 \text{ cm}^3$ ou plus) : on comprend alors que, dans ce cas, la soude formée vienne neutraliser le phosphate monosodique provenant des réactions précédentes et donne naissance à un phosphate de sodium basique. On conçoit, de même, que la teneur en fluor de l'apatite obtenue soit plus élevée.

Mais l'étude quantitative de ces phénomènes d'échange présente de sérieuses difficultés : si l'on veut, en effet, opérer avec une hydroxyapatite stœchiométrique, à froid, on doit utiliser un produit préalablement préparé à 100°, séché (4) et, par conséquent, peu réactif. On observe, avec cette apatite, un coefficient $y = 0,06$, quand la solution fluorée contient 1 g de fluorure de sodium dans 200 cm^3 d'eau.

Si l'on veut, au contraire, faire réagir une hydroxyapatite non séchée, plus réactive, on doit utiliser le produit de la neutralisation à froid, de l'acide phosphorique par la chaux : la composition de l'apatite ainsi préparée est intermédiaire entre celles du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxyapatite. Le phosphate tricalcique présent forme alors, au contact du fluorure de sodium, du phosphate monosodique, qui neutralise partiellement la soude produite par la réaction XIV et en fausse le dosage. Le coefficient y le plus élevé, déterminé dans ces conditions est $y = 0,2$. Pour retrouver les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de la réaction entre le phosphate tricalcique hydraté et le fluorure de sodium, on doit admettre un coefficient y maximum égal à 0,4. Ce chiffre est assurément supérieur à la valeur expérimentale $y = 0,2$, mais il faut considérer que celle-ci est certainement inférieure à la vraie valeur et que le fluorure de sodium est amené à réagir sur l'hydroxyapatite naissante.

L'action du fluorure de sodium sur le phosphate tricalcique hydraté fait donc intervenir deux phénomènes : d'une part, la réaction équilibrée d'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté, que le fluorure

de sodium déplace. Ce phénomène donne naissance au phosphate monosodique dissous et à une apatite mixte fluor-hydroxylée. Il intervient, quelle que soit la concentration de la solution fluorée utilisée. D'autre part, une réaction d'échange entre l'hydroxyapatite formée au cours du phénomène précédent et le fluorure de sodium dissous, fait apparaître de la soude en solution et enrichit le précipité en fluorapatite : cet échange, inexistant si la solution fluorée est très diluée, prend de l'importance au fur et à mesure que s'accroît la concentration de la solution en fluorure de sodium.

Il est remarquable que ce deuxième phénomène ne provoque pas de dissolution d'ions PO_4^- . Cela traduit une liberté importante des ions OH^- dans le réseau de l'hydroxyapatite précipitée. Cette observation rejoint la propriété du phosphate tricalcique hydraté qui lui permet de fixer, dans son réseau, des composés comme la chaux ou le fluorure de calcium : ces phénomènes correspondent sans doute à une certaine perméabilité du réseau de ce phosphate, sur laquelle nous reviendrons d'ailleurs plus loin.

Les différents phénomènes que nous avons rencontrés jusqu'à présent sont les conséquences de l'affinité importante des phosphates de calcium pour les fluorures. Aussi, ces phosphates semblent-ils particulièrement adaptés au traitement des eaux de consommation fluorées dont la nocivité a été reconnue. Les dommages causés par ces eaux sont d'ailleurs, eux aussi, les conséquences de l'affinité, pour les ions fluor, des phosphates contenus dans les os. Ces réactions ont donc à la fois un intérêt chimique, géochimique, biologique et médical. Il en est de même pour le problème de la liaison phosphate tricalcique hydraté-carbonate de calcium, que nous allons étudier maintenant.

IV. — Étude de la possibilité d'une liaison chimique entre le phosphate tricalcique hydraté et le carbonate de calcium. — Ces deux composés entrent dans la constitution des os, où leur proportion correspond sensiblement à la formule d'une apatite carbonatée $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, \text{CaCO}_3$ (8) (25). Le diagramme de rayons X de cette « matière minérale de l'os » est celui d'une apatite, analogue à celui du phosphate tricalcique hydraté pur. Deux hypothèses ont été formulées : ou bien les deux composés sont mélangés, le carbonate de calcium se trouvant à l'état amorphe : les résultats obtenus par Mlle Pobeguin, au cours de son étude des os à l'aide de l'absorption infra-rouge, semblent vérifier ce point de vue (26), ou bien ils peuvent être chimiquement liés comme le pense Romo (27). Les résultats de ces auteurs ne sont d'ailleurs pas en contradiction, car les deux possibilités pourraient se présenter, si les conditions de formation des composés sont différentes. Mais ni MacConnel (28), ni Rathje (23) ne croient en l'apatite carbonatée précipitée, le premier pour des raisons d'ordre structu-

ral, le second pour des raisons d'ordre physico-chimique. Il nous a semblé intéressant de reprendre ce délicat problème, en nous aidant des résultats que nous avons exposés.

Nous avons étudié pour cela des préparations obtenues par coprécipitation de phosphate tricalcique hydraté et de carbonate de calcium. Ces préparations ont été réalisées en faisant tomber goutte à goutte, pendant trois heures environ, une solution de phosphate et de carbonate de sodium (solution A) dans une solution de chlorure de calcium (solution B) agitée énergiquement.

SOLUTION A. — 4,6 g de phosphate disodique $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et 0,6 g de carbonate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 50 cm^3 d'eau distillée. On ajoute à la solution 1 cm^3 d'ammoniaque concentrée ($d=0,92$).

SOLUTION B. — 4,5 g de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0,5 cm^3 d'ammoniaque concentrée ($d=0,925$) sont dissous dans 200 cm^3 d'eau.

Après lavage du précipité jusqu'à absence d'ions Cl^- celui-ci était remis en suspension pour l'étude de ses propriétés en présence d'eau, ou séché à 60°.

Le diagramme de rayons X du coprécipité ainsi préparé est très diffus, comme celui du phosphate tricalcique hydraté et ne permet pas de mesures correctes des paramètres. On n'y distingue pas de raies de calcite. Mais l'absorption dans l'infra-rouge permet de déceler une bande de carbonate très nette (fig. 5, courbe II).

Ces résultats montrent que, si le carbonate est bien présent dans le précipité, il n'y existe pas sous une forme cristallisée distincte. L'étude

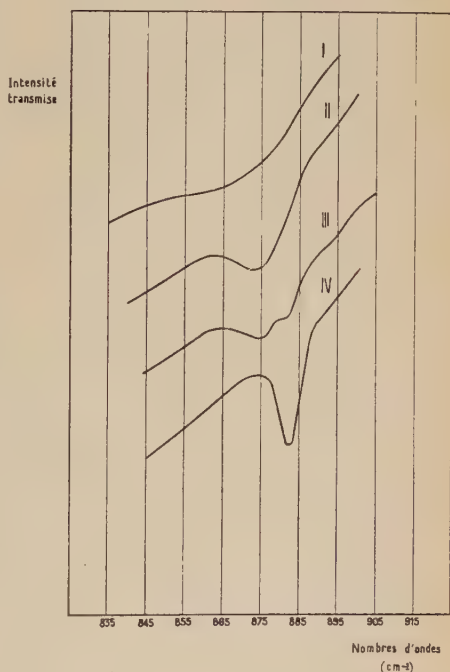


Fig. 5. — Spectres d'absorption dans l'infra-rouge.

Courbe I : Phosphate tricalcique hydraté précipité.

Courbe II : Coprécipité phosphate-carbonate de calcium.

Courbe III : Coprécipité calciné à 625°.

Courbe IV : Apatite carbonatée calcinée à 800°.

des propriétés chimiques du précipité permet de préciser ce résultat.

S'il est chauffé, en effet, sous une atmosphère d'azote sec et exempt de CO_2 , jusqu'à 625° , une transformation se produit : l'absorption infra-rouge montre l'apparition d'une nouvelle bande à 880 cm^{-1} qui vient se juxtaposer à la bande située à 873 cm^{-1} , caractéristique du produit non chauffé (fig. 5, courbe III). Cette nouvelle bande correspond d'ailleurs à celle de l'apatite carbonatée obtenue par voie sèche, en suivant la méthode de Wallaëys (29) (fig. 5, courbe IV). On assiste donc très probablement, au cours de ce chauffage, à une modification de la liaison entre phosphate et carbonate. Mais cela n'implique nullement l'existence d'une liaison dans le produit précipité. En effet, on peut penser que le carbonate de calcium très divisé, qui se forme par coprécipitation, est simplement mélangé au phosphate et s'y combine au cours du chauffage. Assurément, un mélange de phosphate tricalcique hydraté et de calcite cristallisée ne se transforme pas, par chauffage, en apatite carbonatée. Mais il faut tenir compte ici de la grande dispersion du carbonate formé au cours de la précipitation, qui ne va certainement pas sans accroître notablement sa réactivité. Pour lever cette incertitude, le coprécipité non séché a été mis en présence de fluorure de calcium gélatineux, pendant 10 jours : nous avons montré que le phosphate tricalcique hydraté fixe le fluorure dans ces conditions et que ce phénomène pouvait être aisément décelé à l'aide des rayons X. Il était d'autre part raisonnable de penser que le phosphate lié au carbonate ne serait pas en mesure de fixer le fluorure. On n'observe, en réalité, aucune modification du diagramme X du coprécipité, après son agitation avec le fluorure.

Il semble donc qu'une liaison existe bien entre le phosphate tricalcique hydraté et le carbonate de calcium coprécipités. On doit cependant émettre quelques réserves : en particulier, un enrobage du phosphate par le carbonate pourrait s'opposer à l'action du fluorure.

Bien que nos résultats tendent à montrer l'existence d'une liaison entre le phosphate et le carbonate de calcium coprécipités, il ne nous est donc pas encore possible de nous prononcer sur ce sujet.

Les réactions chimiques équilibrées, qui ont permis d'interpréter nos résultats expérimentaux, nécessitaient une étude plus approfondie. Nous avons, pour cette raison, entrepris des essais systématiques sur la réaction qui nous a paru la plus intéressante : le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté. Nous avons particulièrement étudié l'influence d'une variation de température sur cette réaction.

V. — Étude du dédoublement du phosphate bicalcique hydraté par chauffage. — Nous avons vu que cette réaction donne naissance à du phosphate monocalcique, soluble, et à du phosphate tricalcique hydraté. Nous n'avons généralement pas isolé ce dernier composé,

dans nos précédents essais de dédoublement à l'exception du cas où l'équilibre était déplacé par le carbonate de calcium : le phosphate tricalcique semblait alors partiellement cristallisé.

Il est bien connu d'autre part, que le phosphate bicalcique hydraté se dédouble rapidement à 100° (20) (30), ou même à des températures moins élevées (31), s'il se trouve en présence d'une quantité d'eau suffisante. Mais la nature du composé insoluble formé restait encore mal définie.

Afin de préciser l'influence de la température sur cette réaction et la nature du produit formé, nous avons déterminé, à l'aide de l'analyse chimique et des rayons X, les composés insolubles obtenus après l'évolution de 2 g de phosphate bicalcique hydraté, maintenus en suspension à l'aide d'un agitateur dans 1 litre d'eau, à différentes températures et pendant des temps variables. L'erlenmeyer qui contenait les réactifs, était placé dans une étuve munie d'un dispositif thermostatique.

Aux températures inférieures à 40°, le composé insoluble est constitué de phosphate bicalcique hydraté pur, même après 15 jours d'agitation : aucun dédoublement ne peut être décelé par examen du précipité.

Au contraire, à 40°, on réalise en 15 jours un dédoublement notable du phosphate bicalcique hydraté. A 50°, la réaction est achevée en 10 jours, à 70° en quelques heures.

Il semble donc que la concentration du phosphate tricalcique hydraté, à l'équilibre, atteigne la valeur correspondant à sa saturation, aux environs de 40°. A partir de cette température, ce phosphate précipite et peut alors être recueilli et étudié. Au voisinage de 100° cependant, on assiste à une lente hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté. Ainsi un tiers de ce phosphate est transformé en hydroxyapatite après une hydrolyse de 10 jours à cette température. La composition chimique du précipité obtenu après 8 jours de réaction à 60° correspond sensiblement à celle du phosphate tricalcique hydraté. Nous reproduisons ici, à titre d'exemple, le résultat de l'analyse d'un précipité :

TABLEAU VI

$\text{PO}_4^{=}$ p. 100	Ca^{++} p. 100	Eau p. 100	$\text{Ca}^{++}/\text{PO}_4^{=}$ moléculaire
56,41	35,78	7,70	3,01

Mais le diagramme de rayons X correspondant à ce composé présente une finesse inhabituelle (fig. 6, cliché 1).

Cela nous a permis d'effectuer une détermination précise des para-

mètres du phosphate tricalcique hydraté, pour lesquels nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$a = 9,420 \pm 0,005 \text{ kX} \qquad c = 6,860 \pm 0,005 \text{ kX}.$$

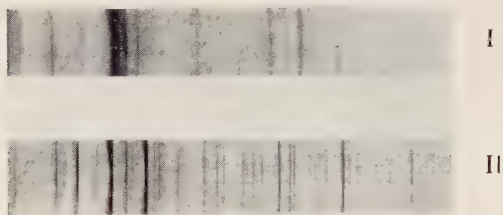


Fig. 6. — Diagrammes de rayons X du phosphate tricalcique hydraté obtenu par dédoublement du phosphate bicalcique hydraté (*diagramme I*) et du phosphate tricalcique anhydre (*diagramme II*) produit par sa calcination.

La finesse des raies du cliché de rayons X montre, en outre, que le phosphate tricalcique ainsi préparé doit être constitué de cristaux bien formés. La microscopie électronique nous a permis, en effet, de mettre en évidence de belles cristallisations de phosphate tricalcique hydraté (fig. 7), qui n'apparaissent pas lorsque le phosphate a été préparé par double décomposition.

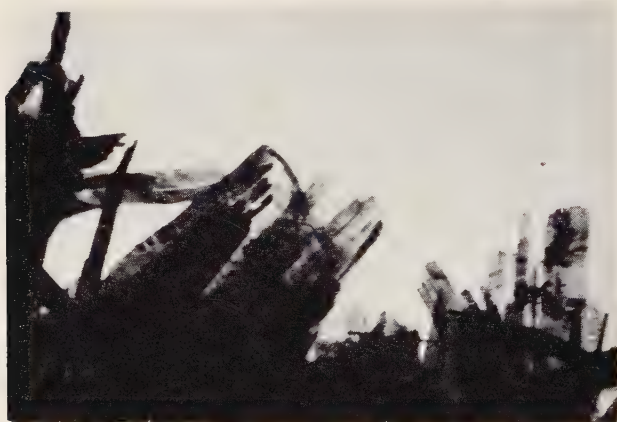


Fig. 7. — Micrographie électronique de phosphate tricalcique hydraté cristallisé obtenu à 50° (Gr. = $\times 25\ 000$).

Les cristaux présentent souvent une transparence au faisceau électronique et possèdent donc une épaisseur inférieure à 1 000 Å. La

diffraction électronique permet d'ailleurs de s'assurer de la nature monocristalline des plaquettes transparentes observées (fig. 8). La préparation du phosphate tricalcique hydraté sous une forme bien cristallisée apporte un nouvel argument favorable à l'existence de ce composé.

L'étude par thermopésée de la déshydratation de ce phosphate met en évidence un fait intéressant. On sait, en effet, que le phosphate obtenu par double décomposition se déshydrate en deux étapes distinctes (4) : la première comprise entre la température ordinaire et 750° correspond à un départ d'eau faiblement liée, ne s'accompagne d'aucun changement de structure et présente un caractère de réversibilité. La seconde se localise aux environs de 800° : elle est irréversible, s'accompagne d'un changement de structure et correspond à une proportion d'eau bien déterminée : $1/2$ molécule d'eau pour 3 molécules $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Cela conduit Wallacys à considérer ce phosphate comme un semi-hydrate : $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2\text{H}_2\text{O}$. On obtient ainsi, à 900° , le phosphate tricalcique anhydre, dont on voit le diagramme sur la

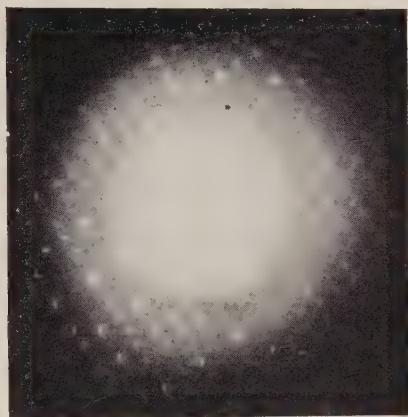


Fig. 8. — Diagramme de diffraction électronique en transmission obtenu sur un cristallite de phosphate tricalcique hydraté.

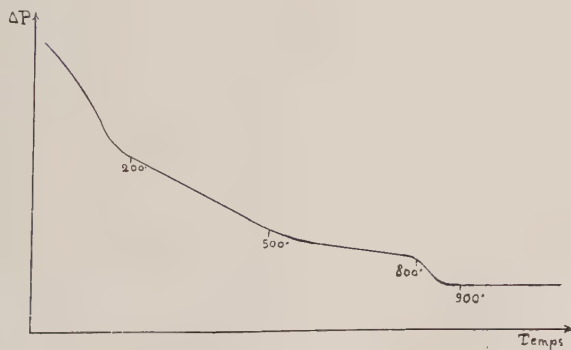


Fig. 9. — Courbe obtenue, sur la thermobalance, au cours de la déshydratation du phosphate tricalcique hydraté cristallisé

figure 6 (cliché 2). Le phosphate tricalcique hydraté cristallisé présente une courbe de déshydratation du même type (fig. 9) : mais nous avons observé que la perte de poids correspondant à la déshydratation irréversible varie d'un échantillon à l'autre, suivant la température à laquelle il s'est formé, entre 0,3 et 0,4 molécule d'eau pour trois molécules $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. La proportion d'eau s'accroît d'ailleurs avec la température à laquelle le phosphate s'est formé.

Il semble donc que cette proportion d'eau, bien définie pour des conditions données de préparation, puisse varier si ces conditions sont modifiées.

Il paraît raisonnable d'admettre que l'état de cristallisation du phosphate tricalcique hydraté exerce une influence sur la proportion d'eau libérée au cours de sa transformation en phosphate anhydre : on peut en effet penser que cette eau participe à la stabilité de l'édifice cristallin et que la quantité d'eau minimum pour assurer cette stabilité puisse être plus faible si le réseau cristallin est, par ailleurs, moins imparfait.

Cette interprétation rejoint celle qu'a avancée Wyart dans son étude sur les zéolithes (32). La structure des apatites peut d'ailleurs permettre un tel rapprochement, comme nous allons le montrer.

VI. — Essai d'interprétation des propriétés des apatites d'après leurs caractéristiques structurales. — L'étude des différents phénomènes auxquels participent les apatites et en particulier la fluorapatite et le phosphate tricalcique hydraté, met en évidence certaines propriétés tout à fait particulières à cette famille. Ces phosphates complexes, tels qu'on les obtient par précipitation semblent, en effet, être formés par l'assemblage de deux « radicaux » doués d'une certaine indépendance : le phosphate de calcium d'une part et le fluorure de calcium ou la chaux, ou le carbonate de calcium, ou l'eau d'autre part. Nous avons vu, par exemple, que le fluorure de calcium, la chaux, peuvent s'introduire dans le réseau du phosphate tricalcique hydraté ; que les ions hydroxyle de l'hydroxyapatite peuvent être partiellement échangés avec des ions fluor.

Il est possible d'interpréter ces phénomènes à l'aide des connaissances actuelles sur la structure des apatites.

La structure de la fluorapatite est bien connue : elle a été déterminée par Naray-Szabo (33), Mehmel (34) et vérifiée récemment par Beevers et MacIntyre (35). Ces derniers auteurs en ont donné une représentation intéressante, que nous reproduisons sur les figures 10 et 11. Sa particularité réside dans la grande solidité de l'édifice constitué par les groupements PO_4^- et Ca^{++} indépendamment des ions fluor. Ainsi, le réseau du phosphate tricalcique hydraté peut être déduit du précédent, en éliminant les ions F^- et certains ions Ca^{++} . On retrouve, après cette opération, un arrangement des ions PO_4^- et Ca^{++} semblable à celui

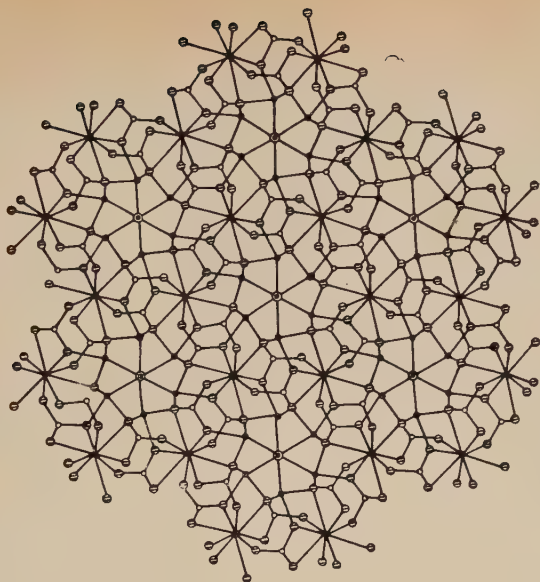


Fig. 10. — Projection de la structure de la fluorapatite sur le plan 001 de sa maille hexagonale (d'après Beevers et MacIntyre).

○ : phosphore.

● : oxygène.

⊙ : fluor.

● : calcium.

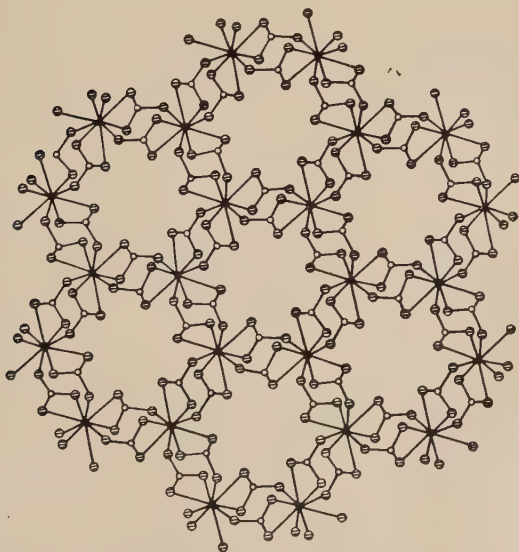


Fig. 11. — Mise en évidence des canaux dans la structure de la fluorapatite (d'après Beevers et MacIntyre).

de la fluorapatite. Mais la suppression des ions F^- a fait apparaître dans la structure des canaux que l'on voit sur la figure 11 (en fait, on a également supprimé, sur cette représentation, tous les ions calcium liés au fluor, mais cela ne modifie pas sensiblement la dimension des canaux).

On peut alors concevoir que des molécules d'eau, faiblement liées, puissent remplir partiellement ces canaux dans la maille du phosphate tricalcique hydraté. Le rapprochement que nous avons effectué entre les propriétés de ce phosphate et celles des zéolithes se trouverait ainsi justifié.

Mais on peut également admettre que d'autres composés jouent un rôle analogue à celui de l'eau, tels le fluorure de calcium, la chaux, ou même peut-être le carbonate de calcium, ce remplissage des canaux pouvant d'ailleurs s'accompagner de légères modifications des paramètres cristallins.

Nous nous représentons actuellement de cette façon la structure des apatites obtenues par précipitation. Cela permet de concevoir un processus de fixation de la chaux ou du fluorure de calcium par le phosphate tricalcique hydraté, et la mobilité importante des radicaux OH^- de l'hydroxyapatite. Cela permet également d'envisager l'existence de plusieurs types de liaisons entre les ions « insérés » dans les canaux et le réseau du phosphate. Par exemple, la fluorapatite obtenue en présence d'eau serait constituée d'un squelette de phosphate de calcium où se seraient fixés, de façon relativement lâche, des ions Ca^+ et F^- . Le chauffage d'une telle apatite pourrait provoquer une redistribution des forces de liaison qui confère au composé complexe des propriétés différentes. Ainsi peut-on expliquer la différence entre les solubilités dans l'acide citrique des fluorapatites précipitée et calcinée.

Le déplacement des bandes d'absorption dans l'infra-rouge, que nous avons observé au cours de notre étude de l'apatite carbonatée précipitée, peut également correspondre à un phénomène de ce type.

Cette interprétation avait d'ailleurs été avancée par Wallaeys pour rendre compte d'autres propriétés des apatites (4). Il est intéressant de la comparer aux nouvelles conceptions issues de la découverte des composés d'insertion en chimie organique (36) (37). Ces derniers composés se forment précisément par un remplissage des lacunes (canaux ou cages) que l'on trouve dans les structures de l'urée, de la thiourée, de l'hydroquinone β et de nombreux autres cristaux. Ainsi, le réseau de l'urée présente des canaux, quand ils se forment en présence d'hydrocarbures aliphatiques : ceux-ci peuvent s'y introduire et s'y fixer. Les liaisons entre réseau « enveloppant » et molécule « enveloppée » sont faibles et seules des conditions géométriques interviennent dans la formation de ces composés. Mais les forces de Van der Waals mises en jeu sont, cependant, suffisantes pour stabiliser un réseau, ou déformer

légèrement la maille correspondant au composé enveloppant. On voit donc que de nombreuses propriétés des apatites précipitées peuvent être interprétées si l'on attribue à cette famille de composés des caractères analogues à ceux des zéolithes ou des composés d'insertion.

CHAPITRE II

Mécanismes des réactions de synthèse de la fluorapatite par voie sèche.

On ne connaissait jusqu'à présent qu'une réaction de synthèse de la fluorapatite par voie sèche. Cette réaction, signalée par plusieurs auteurs (38) (39) et particulièrement étudiée par Chaudron et Walleys (3) (4), consiste en une addition de phosphate tricalcique anhydre β et de fluorure de calcium, suivant l'équation :



Cette réaction se produit par chauffage d'un mélange des réactifs au-dessus de 550° (4).

Mais nous avons rencontré, dans le précédent chapitre, un grand nombre de modes de formation de la fluorapatite. Nous avons recherché si les mélanges de réactifs qui donnent naissance à la fluorapatite, en présence d'eau, ne conduisent pas à un résultat semblable par chauffage à sec. Nous avons donc chauffé des mélanges de fluorure de calcium avec le phosphate bicalcique, le phosphate monocalcique et l'anhydride phosphorique. Et nous avons effectivement obtenu dans tous les cas la fluorapatite, lorsque la proportion de fluorure de calcium était suffisante.

L'étude de ces réactions nouvelles, signalées dans deux publications (40) (41), fait l'objet de ce chapitre.

I. — Étude générale des phénomènes. — La préparation d'une fluorapatite pure, à partir du fluorure de calcium et des différents phosphates, nécessite la mise en œuvre de proportions de fluorure très différentes suivant la nature du phosphate utilisé.

On voit, sur le tableau VII, que les rapports molaires fluorure/phosphate varient de 0,35 à 1,33 suivant que l'on utilise le phosphate tricalcique, le pyrophosphate ou le métaphosphate de calcium.

On aurait pu croire, dans ces conditions, à la possibilité de préparer une apatite contenant environ quatre fois plus de fluor que n'en possède la fluorapatite. Les dosages montrent qu'il n'en est rien : les teneurs en

fluor des différentes apatites obtenues sont seulement légèrement supérieures à celle qui correspond à la formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

TABLEAU VII

Réactifs initiaux	Rapports molaires fluorure/phosphate pour préparer une apatite pure
$\text{CaF}_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,33
$\text{CaF}_2 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,90
$\text{CaF}_2 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	1,33

Il faut donc penser que du fluor s'échappe au cours des réactions : une étude thermogravimétrique nous a permis de vérifier cette hypothèse. Si l'on suit, en effet, par thermopésée, la réaction du phosphate bicalcique hydraté sur le fluorure de calcium, on observe trois pertes de poids successives : la première correspond au départ de l'eau de cristallisation du phosphate, la seconde à son eau de constitution. La troisième est due à la réaction avec le fluorure de calcium, au dégagement d'un composé fluoré volatil.

• Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé constamment les phosphates de calcium stables à haute température : le pyrophosphate de calcium (produit de la déshydratation du phosphate bicalcique hydraté), le métaphosphate (produit de la déshydratation du phosphate monocalcique). Nous nous sommes ainsi affranchi des phénomènes de déshydratation.

Le pyrophosphate de calcium a été obtenu, en général, par calcination à 800° du phosphate bicalcique hydraté, dont nous avons indiqué la préparation dans le précédent chapitre (voir p. 320).

Le métaphosphate de calcium a été préparé par calcination brutale du phosphate monocalcique : il faut en effet éviter une hydrolyse éventuelle du monocalcique par son eau de cristallisation ou de constitution au cours du chauffage. On l'introduit pour cela dans le four préalablement porté à 700°.

Le phosphate monocalcique a été obtenu par la méthode de Larson (42) qui revient à évaporer une solution de phosphate monocalcique en prenant certaines précautions. On prépare la solution par neutralisation de l'acide phosphorique par un lait de chaux : elle doit renfermer un gros excès d'ions PO_4^- , qui s'opposent au dédoublement du phosphate au cours de l'évaporation. Les cristaux de monocalcique obtenus sont lavés à l'alcool absolu et à l'éther, pour les débarrasser de l'acide phosphorique, et séchés sous vide.

Ces réactions présentent, dès l'abord, une certaine complexité. Ainsi peut-on constater que, si un mélange de pyrophosphate et de fluorure de calcium conduit toujours à une formation de fluorapatite, il n'en est plus de même lorsque l'on utilise le métaphosphate de calcium ou l'anhydride phosphorique. Dans ces deux derniers cas, on obtient des composés différents lorsque l'on fait varier la proportion de fluorure de calcium dans le mélange. Les courbes de thermopésée en température croissante mettent d'ailleurs bien en évidence la complexité des réactions : ainsi la courbe représentée sur la figure 12 (courbe I) est relative à une réaction entre le pyrophosphate et le fluorure de calcium : la réaction qui se produit entre 800° et 950° est traduite par une courbe sans anomalie et le phénomène est apparemment simple. Au contraire, sur la

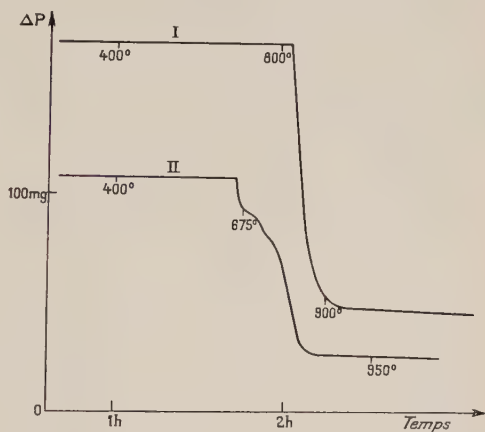


Fig. 12. — Courbes de thermopésée enregistrées au cours des réactions du pyrophosphate de calcium (courbe I) et du métaphosphate de calcium (courbe II) sur le fluorure de calcium.

courbe II (fig. 12), correspondant à la formation d'apatite à partir de métaphosphate et de fluorure de calcium (mélange de 7 moles de CaF_2 et de 3 moles de métaphosphate), on observe quatre changements de pente au cours du phénomène. La réaction est plus complexe, que la précédente. En fait, on constate que le chauffage à 800° d'un mélange de métaphosphate et de fluorure, plus pauvre en fluorure (5 moles CaF_2 /7 moles métaphosphate), donne naissance à un produit intermédiaire, le pyrophosphate de calcium, aisément caractérisé par son diagramme de rayons X (fig. 13, cliché 2).

De même, la réaction dans le vide entre l'anhydride phosphorique et des proportions croissantes de fluorure de calcium donne naissance successivement au métaphosphate (métaphosphate B de Boullé (43) (fig. 13, cliché 1)), au pyrophosphate de calcium et à la fluorapatite, lorsque l'on chauffe le mélange jusqu'à 800°.

Il existe enfin un dernier composé intermédiaire que l'on peut mettre

en évidence dans des conditions très particulières : c'est le phosphate tricalcique anhydre β qui se place entre le pyrophosphate et l'apatite (fig. 13, cliché 3). Il est possible de l'obtenir par exemple lorsque

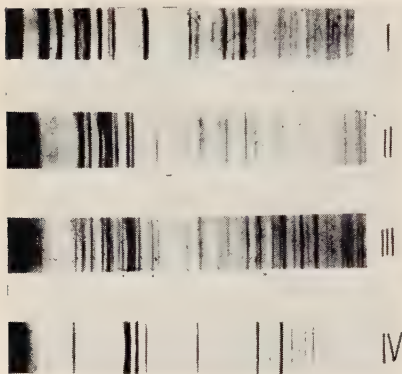


Fig. 13. — Diagrammes de rayons X des composés formés successivement au cours de la réaction de l'anhydride phosphorique sur le fluorure de calcium.

I : Métaphosphate de calcium B.

II : Pyrophosphate de calcium.

III : Phosphate tricalcique anhydre (raies pointées) mélangé au pyrophosphate et à l'apatite.

IV : Fluorapatite.

l'on porte rapidement à 900° un mélange de métaphosphate et de fluorure de calcium, en proportions intermédiaires entre celles qui conduisent au pyrophosphate et celles qui conduisent à l'apatite. La grande affinité du phosphate tricalcique et du fluorure de calcium, à cette température, permet de concevoir les difficultés que l'on rencontre pour l'isoler : à 900° en effet, le phosphate tricalcique se combine très rapidement au fluorure de calcium pour former l'apatite. Cette réaction se produit d'ailleurs sans perte de poids (réaction XV) : aussi ce dernier composé intermédiaire ne se manifeste-t-il pas sur les courbes de thermopésée.

La mise en évidence de ces réactions permettait d'envisager de nouvelles possibilités d'attaque de la fluorapatite. On sait que la décomposition de ce phosphate complexe très stable constitue le but essentiel de l'industrie des engrais phosphatés, qui s'attache à en séparer le fluor.

Or, on peut considérer la fluorapatite au point de vue chimique, comme un complexe de formule $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, \text{CaF}_2$. Il nous a semblé intéressant de déterminer si le fluorure de calcium ainsi combiné conserve sa réactivité vis-à-vis des phosphates de calcium.

Tarbutton, Egan et Frary (44) avaient déjà montré que l'anhydride phosphorique réagit avec la fluorapatite, en formant du métaphosphate de calcium. Cette réaction est à l'origine d'un procédé industriel récent de traitement de la fluorapatite.

Nous avons observé que cette réaction se produit, dans le vide, dès 600° . On obtient le métaphosphate de calcium B (43) si l'anhydride phosphorique est utilisé en gros excès (poids d'anhydride double du poids de l'apatite). Mais si l'on met en présence des poids égaux de ces

deux réactifs, on observe la formation d'une quantité notable de pyrophosphate de calcium.

On peut attribuer la formation de ce dernier composé à la réaction entre le métaphosphate formé et la fluorapatite qui reste en excès. Le métaphosphate de calcium réagit en effet dès 600° avec la fluorapatite. On voit, sur la figure 14, la courbe de thermopésée correspondant à ce phénomène, qui donne naissance finalement au pyrophosphate de calcium.

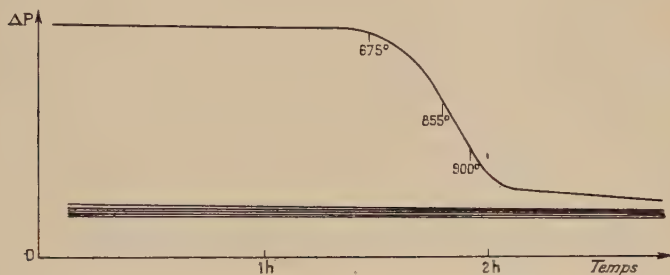
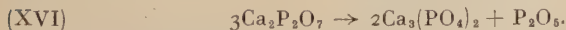


Fig. 14. — Courbe de thermopésée enregistrée au cours de la réaction du métaphosphate de calcium sur la fluorapatite.

Il est remarquable que la fluorapatite et le fluorure de calcium réagissent sensiblement à la même température, avec l'anhydride phosphorique ou le métaphosphate de calcium. Cela n'est plus valable pour le pyrophosphate de calcium. Nous avons vu, en effet, que ce dernier composé réagit à 800° avec le fluorure de calcium. Sa réaction avec la fluorapatite n'est visible, par contre, qu'au-dessus de 1 300° : on obtient, après 5 heures de réaction, un solide contenant encore une forte proportion de fluorapatite, mélangée à du phosphate tricalcique anhydre. Encore se peut-il que la réaction observée soit due, en réalité, à une décomposition du pyrophosphate de calcium, qui se produit, d'après Guérin et Artur (45), à 1 300°, suivant l'équation :



Cette décomposition donne naissance au phosphate tricalcique anhydre et le composé volatil que nous observons peut être dû à l'action de l'anhydride phosphorique formé sur la fluorapatite.

Ainsi, le fluorure de calcium ou la fluorapatite réagissent, en général, avec l'anhydride phosphorique, le méta- et le pyrophosphate de calcium : il se forme un autre phosphate de calcium et un composé volatil contenant du fluor. Il reste à déterminer la nature de cette phase gazeuse.

En réalité, nous avons vérifié que toutes les réactions donnent naissance au même composé volatil. Nous avons utilisé, pour l'identifier, des méthodes chimiques et des méthodes physiques.

Les gaz que nous avons étudiés ont été recueillis à l'aide d'une chute à mercure, les réactions s'effectuant alors dans le vide.

L'étude chimique montre que les $4/5$ du gaz formé se dissolvent rapidement dans l'eau et que la totalité se dissout dans une solution de potasse diluée. Les solutions formées contiennent des ions PO_4^{3-} et F^- que nous avons dosés. Les résultats de ces dosages sont assez dispersés : les rapports atomiques F/P varient en effet entre 3,1 et 3,3. Ces valeurs correspondent cependant assez bien aux formules de l'oxyfluorure de phosphore POF_3 ou du trifluorure PF_3 .

Ce gaz s'hydrolyse d'autre part rapidement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique, en donnant naissance à d'abondantes fumées blanches : l'oxyfluorure et le pentafluorure de phosphore présentent cette propriété. Aussi les caractéristiques chimiques de ce gaz correspondent-elles bien à celles de l'oxyfluorure de phosphore, peut-être mélangé à une petite quantité de trifluorure PF_3 , insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse.

L'étude physique vient confirmer ce résultat. Nous avons cherché, dans cette étude, à définir un domaine de température assez étroit, englobant la température de fusion ou d'ébullition des gaz à la pression atmosphérique. Ces valeurs permettent de bien préciser la nature du fluorure de phosphore auquel nous avons affaire, car leurs températures de changement d'état sont assez différentes (48) (tableau VIII).

TABLEAU VIII

	T° F (°C)	T° E ₇₆₀ (°C)
POF_3	— 68	— 39,8
PF_5	— 93,7	— 84,5
PF_3	— 160	— 95

Ces déterminations ont été effectuées sur la cuve à mercure et nos résultats sont résumés dans le tableau IX.

On voit qu'une forte proportion du gaz est solidifiée à -78° , température de la neige carbonique. Le tableau VIII montre que seul l'oxyfluorure de phosphore peut être solide à cette température.

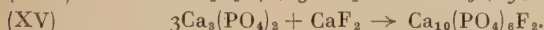
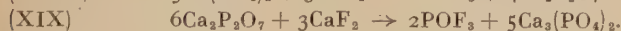
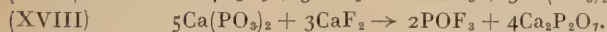
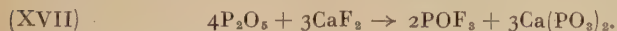
L'identification des produits formés par réaction entre le fluorure de calcium (ou la fluorapatite) et différents phosphates de calcium permet

d'en avancer maintenant une représentation à l'aide d'équations chimiques (1).

TABLEAU IX

Température (°C)	Transformation physique observée
— 55 — 78 — 117	Liquéfaction partielle Solidification des 3/4 du gaz Condensation totale du gaz

Les réactions entre le fluorure de calcium et les différents phosphates sont représentées par les équations suivantes :



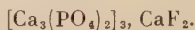
On rend compte, de cette façon, de la formation de toutes les phases observées au cours de l'évolution des différents systèmes étudiés. Mais ces équations ne correspondent pas quantitativement aux résultats expérimentaux. Elles apparaissent en réalité comme des limites que l'on atteint lorsque les réactions sont suffisamment rapides. Elles représentent bien, par exemple, les phénomènes observés quand on introduit dans un four à 1 000° un mélange de pyrophosphate et de fluorure de calcium. Au contraire, si le même mélange réactif est porté à 750°, la réaction est généralement plus lente et la perte de poids observée est très inférieure à celle que l'on calcule à l'aide de ces équations.

Une étude détaillée des phénomènes s'est ainsi imposée : nous l'avons réalisée sur la réaction qui nous a paru la plus simple : celle du pyrophosphate de calcium sur le fluorure de calcium. Nous exposerons cette étude dans la deuxième partie de ce chapitre.

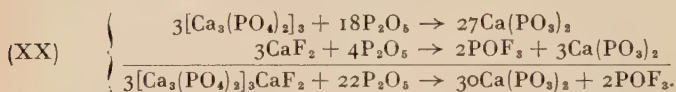
On peut, de même, représenter de façon approchée les réactions chimiques observées entre la fluorapatite et les différents phosphates de calcium, par des équations chimiques. Il faut alors tenir compte des réactions qui font intervenir les phosphates utilisés et le phosphate

(1) Nous n'avons pas interprété la formation du trifluorure de phosphore : aucune réaction chimique ne nous a permis en effet d'en rendre compte. Nous avons dû admettre qu'il pouvait se former par suite d'une réduction de l'oxyfluorure de phosphore au cours de sa manipulation.

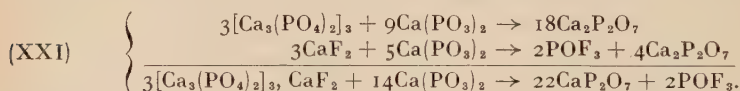
tricalcique qui entre dans la constitution de l'apatite. Celui-ci apparaît lors que l'on représente la fluorapatite par la formule :



L'anhydride phosphorique, par exemple, réagit, comme nous l'avons montré, avec le fluorure de calcium : il se forme, suivant les proportions des réactifs, du méta- ou du pyrophosphate de calcium. Mais on obtient également ces derniers composés par réaction entre l'anhydride phosphorique et le phosphate tricalcique. L'ensemble des réactions est donc représenté par le schéma suivant, où nous avons séparé les deux constituants de la fluorapatite :



Le métaphosphate se comporte de façon identique et l'on peut représenter son action par les équations chimiques suivantes :



On conçoit ainsi que la réaction de l'anhydride phosphorique sur la fluorapatite puisse donner naissance à du pyrophosphate de calcium : il suffit pour cela qu'il subsiste un excès de fluorapatite après disparition complète de l'anhydride phosphorique (équations XX). Le métaphosphate formé réagit alors suivant les équations XXI.

Contrairement aux deux phosphates précédents, le pyrophosphate de calcium ne réagit pas avec le phosphate tricalcique. Nous pensons que cette particularité contribue fortement à diminuer la réactivité de ce composé vis-à-vis de la fluorapatite.

On voit donc que cette dernière n'est facilement détruite que si l'on s'attaque à ses deux constituants : le phosphate tricalcique et le fluorure de calcium.

II. — Étude chimique de la réaction entre le pyrophosphate de calcium et le fluorure de calcium. — Nous avons indiqué qu'il existe des écarts importants entre les données fournies par l'équation XIX et les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de la réaction entre le pyrophosphate et le fluorure de calcium. Nous allons préciser ces anomalies et essayer de les interpréter.

De nombreuses difficultés, dues à l'intervention de phénomènes parasites, rendent cette étude délicate. Nous indiquerons ici les précautions indispensables à une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux.

Le choix de matériaux inertes vis-à-vis des réactifs est particulièrement important : seuls, les creusets en platine nous ont donné des résultats satisfaisants. A défaut, on peut utiliser le nickel lorsque les réactions ont lieu sous vide.

Il est également nécessaire d'utiliser des réactifs purs et parfaitement secs. Le fluorure de calcium, en particulier, contient souvent de la chaux : celle-ci est due à l'action hydrolysante que la vapeur d'eau atmosphérique exerce sur ce composé lorsqu'on le chauffe à 900° pour le sécher. Aussi est-il nécessaire d'éliminer cette chaux par lavage et de chauffer ensuite le fluorure dans une atmosphère soigneusement desséchée. Les réactions doivent également s'effectuer en atmosphère sèche, pour éliminer tout phénomène d'hydrolyse.

Enfin, nous avons observé que le pyrophosphate de calcium se comportait de façon fort différente, suivant la méthode que nous avons adoptée pour le préparer. Nous avons utilisé trois méthodes de préparation du pyrophosphate de calcium :

1^o Le chauffage à 900° du phosphate bicalcique hydraté préparé par neutralisation partielle de l'acide phosphorique par un lait de chaux (pyrophosphate A).

2^o Le chauffage à 900° du phosphate bicalcique hydraté préparé par double décomposition, en milieu acide, entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium (pyrophosphate B).

3^o Le chauffage à 900° du pyrophosphate de calcium hydraté préparé par double décomposition entre le pyrophosphate de sodium et le chlorure de calcium (pyrophosphate C).

Les solides obtenus par ces trois méthodes présentent le même diagramme de rayons X. Mais ils réagissent de façon très différente avec le fluorure de calcium : ainsi, à 650° , le pyrophosphate provenant de la première préparation est sans action sur le fluorure de calcium. Celui qui provient de la seconde préparation réagit lentement, celui qui provient de la troisième réagit très rapidement.

Nous avons généralement utilisé le pyrophosphate A au cours de notre étude chimique. Mais nous exposerons, dans une troisième partie, une étude cinétique de ces phénomènes.

Les écarts entre les résultats expérimentaux et ceux que l'on peut prévoir à l'aide des équations approchées XVII à XIX (p. 35) portent sur deux facteurs : la proportion de fluorure de calcium nécessaire pour préparer l'apatite pure et la quantité de produits volatils formés.

La proportion théorique de réactifs, déduite des réactions XV et XIX, est 14 moles de CaF_2 pour 18 moles de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Pratiquement, il est nécessaire d'utiliser entre 15 et 16 moles de CaF_2 pour 18 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, si l'on veut obtenir une apatite pure. Encore ces valeurs ne sont-elles valables que si l'on prend les précautions que nous avons indiquées.

Mais si l'on opère à l'air, il est nécessaire d'utiliser 20 à 22 CaF_2 pour $18\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

On calcule d'autre part, à partir de l'équation XIX, que la réaction d'une molécule-gramme de pyrophosphate avec le fluorure de calcium, provoque le dégagement de 34,66 g d'oxyfluorure de phosphore.

Nous avons fait réagir le pyrophosphate A avec un excès de fluorure, pour assurer une réaction complète. La réaction était poursuivie jusqu'à ce que le poids des réactifs ne varie plus, de façon appréciable, en 24 heures. L'absence de pyrophosphate de calcium, dans le produit final, était ensuite vérifiée à l'aide des rayons X. Les résultats de différents essais sont consignés dans le tableau X.

TABLEAU X

Mélange réactionnel	Température de réaction	Quantité de produits volatils formés (en g/mole de pyrophosphate)
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 1 g CaF_2 0,4 g	950°	34,57
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 1 g CaF_2 0,4 g	900°	27,18
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 1 g CaF_2 0,4 g	750°-800°	24,0

On voit, sur le tableau, que l'écart entre les pertes de poids théorique et expérimentale s'accroît lorsque la température de réaction diminue.

En résumé, l'étude de ces deux facteurs montre que l'on doit introduire dans le mélange un peu plus de fluorure que n'en indique l'équation chimique et qu'il peut se dégager beaucoup moins d'oxyfluorure de phosphore qu'elle n'en fait prévoir. Nous avons pensé, que dans ces conditions, il devait se former une fluorapatite renfermant un excès de fluor et nous l'avons soumise à une étude détaillée.

Quand les résultats expérimentaux sont proches des valeurs calculées à partir de la réaction XIX (p. 347), la fluorapatite obtenue est l'apatite stoechiométrique.

La fluorapatite obtenue aux températures relativement basses est plus intéressante. On voit, sur le tableau XI, les compositions chimiques de quelques fluorapatites préparées à partir de pyrophosphate de calcium.

TABLEAU XI

Méthode de préparation	PO_4^{\equiv} p. 100	Ca^{++} p. 100	F^- p. 100
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaF}_2$. .	56,50	38,78	5,15
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaF}_2$. .	56,65	38,85	4,96
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. . .	56,49	39,74	3,77

Il se dégage de ces résultats deux anomalies importantes : on constate, d'une part, que ces apatites possèdent un excès de fluor. Cet excès est aisément admissible, puisque la quantité de fluor dégagée au cours de la formation de l'apatite est inférieure à la quantité théorique.

On observe, d'autre part, un léger défaut en calcium. Ce résultat présente un double intérêt : il laisse prévoir, en effet, des possibilités de lacunes dans le réseau de la fluorapatite ainsi préparée. Il permet de s'assurer, en outre, que l'excès de fluor n'est pas dû à la présence de fluorure de calcium libre, éventualité qui aurait apporté un excès de calcium.

La détermination des paramètres cristallographiques de ces fluorapatites non stœchiométriques montre que leurs mailles sont peu différentes de celle de l'apatite stœchiométrique. En effet, seul le paramètre a présente un léger accroissement ($\leq 0,01 \text{ \AA}$) quand la teneur en fluor de l'apatite s'accroît, passant de $9,352 \text{ kX}$ pour l'apatite stœchiométrique (4), à des valeurs comprises entre $9,355$ et $9,360 \text{ kX}$ pour les apatites non stœchiométriques.

Il est enfin une dernière grandeur qui permet de différencier les différentes fluorapatites : leurs densités. A l'aide d'une méthode pycnométrique très précise de mesure des densités mise au point au laboratoire de Vitry par Mme Mondange, nous avons obtenu, en effet, les résultats suivants :

— Densités de fluorapatites stœchiométriques préparées par réaction dans l'état solide entre le phosphate tricalcique anhydre et le fluorure de calcium :

$$d^{1\pm0} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \begin{cases} 3,17 \pm 5 \cdot 10^{-3} \\ 3,19 \pm 5 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

— Densités de fluorapatites non stœchiométriques préparées par

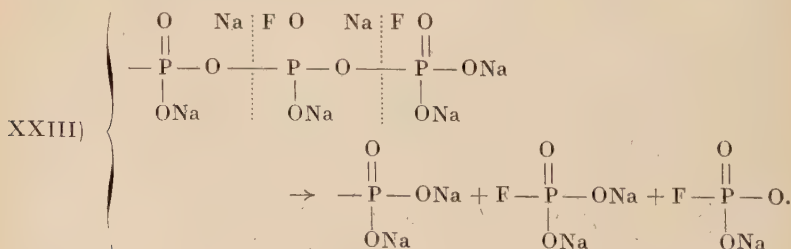
réaction entre le pyrophosphate de calcium et le fluorure de calcium :

$$d^{20} \quad \left. \begin{array}{l} 3,08 \pm 5 \cdot 10^{-3} \\ 3,15 \pm 5 \cdot 10^{-3} \end{array} \right\}$$

Les déterminations effectuées sur les apatites stœchiométriques permettent d'évaluer les écarts de densité que l'on peut attribuer aux défauts de réseau et aux différentes causes d'erreurs : nous voyons qu'ils sont ici de l'ordre de 0,02, c'est-à-dire très inférieurs à ceux que l'on met en évidence lorsque la composition de l'apatite varie.

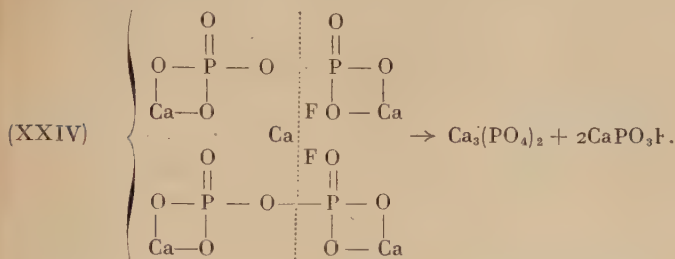
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Si l'on considère que les dimensions de la maille de l'apatite ne varient pas quand sa composition se modifie (nous avons vu que cette condition est très sensiblement réalisée) il est logique de relier directement la diminution de la teneur en calcium et la diminution de la densité. Mais il faut alors admettre que l'accroissement de la teneur en fluor ne s'accompagne pas d'une augmentation du nombre d'atomes par maille. Le fluor remplacerait donc d'autres atomes : la substitution la plus probable paraît être celle des atomes d'oxygène par des atomes de fluor. Il existerait ainsi dans le réseau de l'apatite des groupements fluorophosphoriques, tels que PO_3F^- . Ces groupements sont d'ailleurs bien connus et nous allons voir qu'il existe une analogie frappante entre leurs modes de formation et les réactions de synthèse des fluorapatites non stœchiométriques.

Ainsi, la méthode de préparation du monofluorophosphate de sodium, décrite par Hill et Andrieth (46) et par Anderson (47), consiste en un chauffage jusqu'à fusion d'un mélange de métaphosphate de sodium NaPO_3 (ou de cyclotrimétaphosphate $(\text{NaPO}_3)_3$) et de fluorure de sodium. La réaction s'écrit :



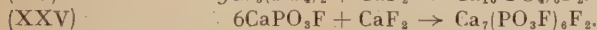
On sait que ce fluorophosphate est décomposé par un chauffage prolongé : il donne naissance au pyrophosphate de sodium et à un composé volatil « contenant du fluor » (49). Il est donc possible d'obtenir le pyrophosphate de sodium, par réaction entre le métaphosphate et le fluorure de sodium. Cette réaction est tout à fait analogue à celle que nous avons observée avec les sels de calcium. Il paraît donc raisonnable d'admettre

la formation intermédiaire de fluorophosphate de calcium au cours de la synthèse de la fluorapatite non stœchiométrique. On réaliserait la réaction suivante :



Cette hypothèse permet d'interpréter, de façon assez satisfaisante, les résultats expérimentaux.

Nous admettons, pour cela, que les deux produits formés par la réaction XXIV contribuent à la formation d'apatites, suivant les réactions :



En considérant que ces deux apatites forment une solution solide, on est amené à envisager une fluorapatite présentant un défaut de calcium et un excès de fluor.

Mais la composition de cette apatite non stœchiométrique est très éloignée de celles que nous avons déterminées. En outre, sa formation ne s'accompagne d'aucune perte de poids.

Aussi, sommes-nous conduits à admettre qu'une telle apatite est instable : elle se décompose, en donnant naissance à l'oxyfluorure de phosphore, suivant l'équation :



Cette décomposition est comparable à celle du monofluorophosphate de sodium que nous avons indiquée. Elle donne finalement naissance, si elle est complète, à la fluorapatite stœchiométrique : tel est le cas des réactions réalisées à 1000°. A plus basse température ($\leq 800^\circ$), nous pensons que cette décomposition doit être incomplète : les pertes de poids sont alors inférieures à leur valeur théorique, les apatites obtenues présentent des densités et des teneurs en calcium faibles et des teneurs en fluor élevées. C'est effectivement ce que l'on observe.

Ces hypothèses permettent, en outre, de calculer la composition chimique de l'apatite obtenue et sa densité théorique, connaissant la quantité d'oxyfluorure dégagée au cours d'une réaction.

On peut comparer, sur le tableau XII, les valeurs théoriques obtenues suivant notre schéma, avec les résultats expérimentaux.

TABLEAU XII

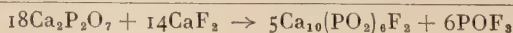
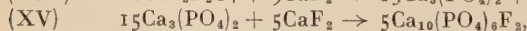
Pertes de poids observées en g/mole pyrophosphate	F p. 100		Densités	
	Dosé	Calculé	Mesurée	Calculée
27,31	4,95	5,22	3,15	3,15
22,35	4,85	6,15	3,103	3,12
20,25	5,15	6,54	3,08	3,11

Les résultats du premier essai, réalisé avec du pyrophosphate A, sont satisfaisants. Mais on observe, dans les deux autres essais, des écarts plus importants. Ces dernières expériences ont été réalisées avec du pyrophosphate C, qui réagit avec le fluorure de calcium au voisinage de 600° : nous pensions accroître, en utilisant ce produit, les écarts à la stœchiométrie et les essais ont confirmé ce point de vue. Mais nous verrons, dans le prochain paragraphe, que l'on doit ces réactions, à basse température, à la présence d'une impureté : le sodium. Il est fort possible que cette impureté soit à l'origine des écarts observés dans le tableau XII.

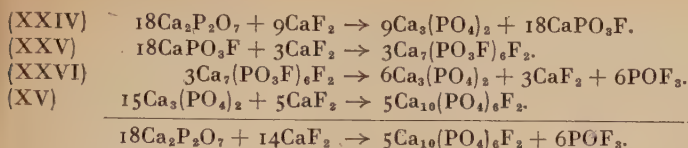
On observe, en outre, des différences notables entre les résultats des dosages de fluor et les teneurs calculées en cet élément : nous pensons qu'une certaine quantité de fluor peut rester masquée dans les groupements PO_3F^- et échapper ainsi au dosage.

En conclusion, la fluorapatite obtenue par réaction entre le pyrophosphate de calcium et le fluorure de calcium serait, en général, une solution solide entre des composés de formules $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et $\text{Ca}_7(\text{PO}_3\text{F})_6\text{F}_2$. Sa structure dériverait de celle de la fluorapatite par la substitution, dans son réseau, de certains atomes d'oxygène par des atomes de fluor et par l'existence de lacunes dans le réseau des ions calcium. La présence de ces lacunes permettrait d'expliquer la faible valeur de la densité de la fluorapatite non stœchiométrique. Cette interprétation rejoint, en certains points, les hypothèses avancées par Gruner et MacConnel (50) pour représenter la structure d'une apatite naturelle renfermant un excès de fluor, la francolite.

On peut mettre en évidence les réactions de formation de la fluorapatite non stœchiométrique, en substituant au système d'équations envisagées au début de cette étude :



le système équivalent :



On divise, dans ce nouveau système, la réaction XIX en trois réactions élémentaires (XXIV, XXV, XXVI) et l'on fait ainsi apparaître le composé $\text{Ca}_7(\text{PO}_3\text{F})_6\text{F}_2$. La décomposition incomplète de ce dernier donnerait naissance au dégagement d'oxyfluorure de phosphore et à une apatite non stœchiométrique.

III. — *Étude cinétique de la réaction du pyrophosphate de calcium sur le fluorure de calcium.* — L'influence importante de la méthode de préparation du pyrophosphate de calcium sur sa réactivité, influence que nous avons déjà signalée, nécessitait un examen approfondi. Cela nous a conduit à l'étude cinétique que nous exposons maintenant.

Cette étude est grandement facilitée par le dégagement d'oxyfluorure de phosphore gazeux qui se produit au cours de la réaction du pyrophosphate de calcium sur le fluorure de calcium : on peut, en effet, grâce à ce phénomène, suivre la réaction par thermoposée, à température variable ou en isotherme.

Il convenait, dès le départ, de mettre en évidence les facteurs liés au mode de préparation du pyrophosphate qui pouvaient exercer une action sur la cinétique des phénomènes. Il est apparu que ce facteur est la présence d'une petite quantité de sodium dans le pyrophosphate. Nous avons en effet constaté que le sodium n'est pas totalement entraîné au cours du lavage des produits précipités : il en subsiste, en proportion variable suivant la réaction de synthèse utilisée, après l'élimination complète des ions chlore.

On peut ainsi déterminer, en dosant le sodium par la méthode des indicateurs radioactifs, que le pyrophosphate A, préparé à l'aide d'acide phosphorique et de carbonate de calcium très purs, contient 0,05 p. 100 de sodium. Le pyrophosphate B (voir p. 349) en contient 0,2 p. 100. Le pyrophosphate C, enfin, obtenu à partir du produit gélatineux formé par double décomposition entre le pyrophosphate de sodium et le chlorure de calcium, en contient 1 p. 100.

Il est aisé de vérifier cette influence de la teneur en sodium sur la réactivité du pyrophosphate de calcium. Nous avons observé, par exemple, que le pyrophosphate C réagit avec le fluorure de calcium dès 600°, tandis que le pyrophosphate A ne réagit qu'à 800°. Mais si l'on ajoute au pyrophosphate A 4 p. 100 de nitrate de sodium, si l'on chauffe le mélange à 800° (le nitrate se décompose à 400° et laisse, dans le phosphate, 1 p. 100 d'ions Na^+) et si l'on fait réagir avec le fluorure de cal-

cium le produit obtenu, on constate que la réaction commence dès 600° . On retrouve de la même façon d'autres différences que nous avons notées entre le pyrophosphate A et C et que nous examinerons plus loin.

Afin d'étudier systématiquement l'influence de la teneur en sodium du pyrophosphate sur la température à laquelle il commence à réagir avec le fluorure de calcium, nous avons introduit dans le système réactif des quantités croissantes d'ions sodium. Nous avons chauffé, pour cela, des échantillons d'une même préparation de pyrophosphate A, avec des quantités variables de nitrate de sodium, suivant la méthode indiquée précédemment. La teneur en sodium du pyrophosphate était déterminée par la méthode des indicateurs radioactifs. Les préparations ainsi obtenues étaient ensuite chauffées en température croissante sur la thermobalance (vitesse de chauffe 300° /heure), avec une proportion constante de fluorure de calcium. Nous avons pu tracer, de la sorte, la courbe de la figure 15, où l'on voit la variation de la température de réaction en fonction de la teneur en sodium du système réactif. On remarque

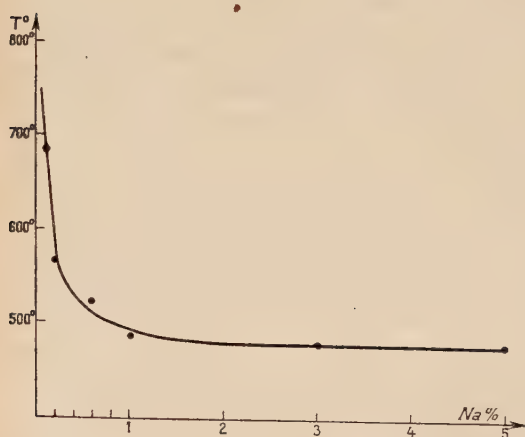


Fig. 15. — Variation de la température du début de réaction entre le pyrophosphate et le fluorure de calcium, suivant la teneur en sodium du système.

sur cette courbe que la variation de température est supérieure à 200° dans le domaine des faibles teneurs en sodium ($\leq 0,5$ p. 100). Au-delà, elle se ralentit et l'on observe un palier quand la teneur en sodium dépasse 1 p. 100. A partir de cette proportion il se forme en effet un phosphate calco-sodique, dont la structure est différente de celle du pyrophosphate. Lorsque ce composé apparaît, la perte de poids due à la réaction avec le fluorure diminue, mais la température de début de réaction n'est plus altérée. Il faut donc admettre que la variation de température n'est pas liée à ce phénomène chimique, mais plutôt à un phénomène physique ou physico-chimique (solution solide, chimisorption...).

Mais l'influence de la teneur en sodium du système réactif ne se limite pas à cette variation de température : on constate, en outre, une modification importante de l'allure de la courbe de thermopesée en température croissante. On se souvient que le pyrophosphate A réagit avec le fluorure de calcium à partir de 800°, de façon très brutale : la réaction se déroule alors en quelques minutes (fig. 12, courbe I). Lorsque la proportion d'ions sodium s'accroît, la réaction devient beaucoup plus progressive (fig. 16). La cinétique même des phénomènes semble donc

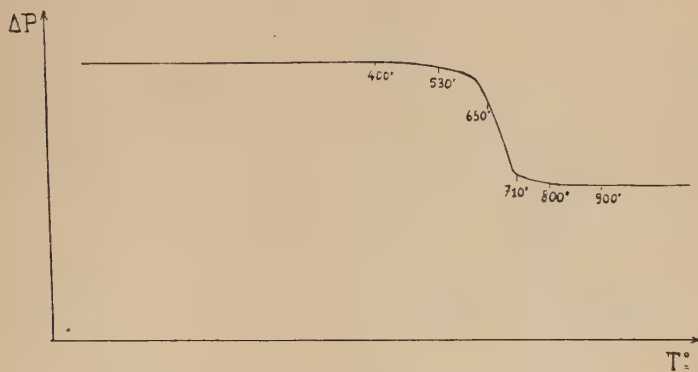


Fig. 16. — Courbe de thermopesée enregistrée au cours de la réaction du pyrophosphate de calcium, contenant 0,5 p. 100 d'ions Na⁺, et du fluorure de calcium.

modifiée par la présence des ions sodium. L'étude des réactions par thermopesées isothermes va nous permettre de préciser ce point.

Cette étude a été réalisée avec deux préparations de pyrophosphate A et C et une préparation de fluorure de calcium pur avec lesquelles nous avons réalisé tous nos essais.

Les proportions des réactifs, les poids des mélanges initiaux étaient constants.

Les réactions isothermes du pyrophosphate A sur le fluorure de calcium, entre 650° et 750°, donnent naissance à des courbes analogues à celle de la figure 17 (courbe I). L'étude de ces courbes montre qu'elles sont très voisines de paraboles, au moins au début de la réaction. Si l'on détermine, par exemple, en différents points d'une isotherme obtenue à 690°, le rapport :

$$a = \frac{(\Delta P)^2}{t}.$$

ΔP : perte de poids (en grammes),

t : temps (en secondes).

On trouve les valeurs indiquées dans le tableau XIII.

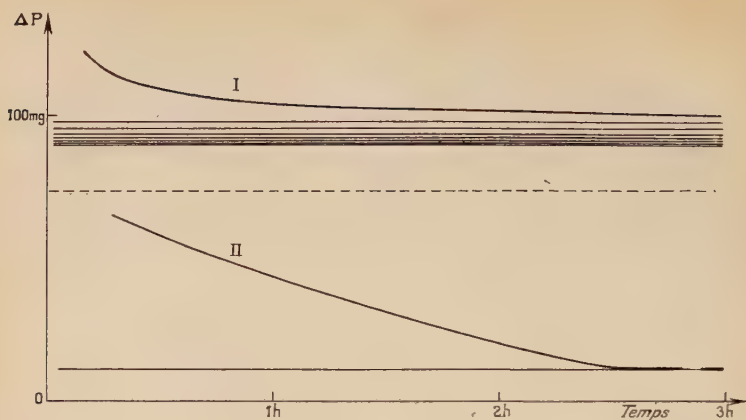


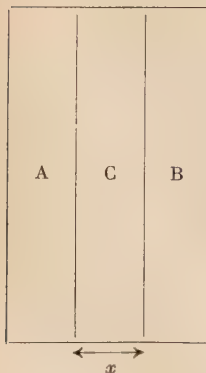
Fig. 17. — Thermopèses isothermes correspondant aux réactions de deux préparations différentes de pyrophosphate de calcium sur le fluorure de calcium.

Courbe I : Réaction du pyrophosphate A à 690°.

Courbe II : Réaction du pyrophosphate C à 560°.

TABEAU XIII

t (secondes)	ΔP (g)	$(\Delta P)^2$	a
1 370	$8 \cdot 10^{-3}$	$64 \cdot 10^{-6}$	$4,67 \cdot 10^{-8}$
2 030	10	100	4,88
2 900	12	144	4,96
4 040	14	196	4,85
5 940	16	256	4,31



Cette loi parabolique correspond probablement à une cinétique régie par la diffusion des réactifs au sein du produit formé, la fluorapatite dans le cas présent (Tammann (51)).

Considérons, en effet, une couche de produit formé, C, interposé entre les réactifs A et B. Quand la réaction progresse, l'épaisseur de C croît. Si la surface de contact entre les réactifs est constante, l'épaisseur x de C formée est proportionnelle à la vitesse de la réaction. Mais le gradient de concentration de A dans C décroît lorsque x croît (les concentrations de A aux interfaces étant constantes).

On a :

$$\text{Grad } C_A = k/x.$$

Or la vitesse de diffusion, qui est aussi, dans le cas présent, la vitesse de réaction, est proportionnelle au gradient de concentration de A dans C (1^{re} loi de Fick).

On a donc :

$$\frac{dx}{dt} = k'/x$$

d'où l'on déduit la loi parabolique par intégration :

$$x^2 = 2k't \quad (x = 0 \text{ pour } t = 0).$$

Mais il faut remarquer que cette loi n'est valable que si la surface de contact entre les réactifs est constante : dans le cas d'une réaction entre solides en poudre mélangés, cette surface varie quand la réaction progresse. Aussi la loi ne peut-elle être qu'approximativement parabolique, pendant une période où la variation relative de la surface est faible : il est possible d'expliquer de cette façon les variations des valeurs de a consignées dans le tableau XIII.

A partir d'isothermes réalisées à différentes températures, on peut déterminer une énergie d'activation apparente de la réaction.

On sait, en effet, que si l'on porte sur un graphique le logarithme des vitesses d'une réaction à différentes températures en fonction de $-\frac{1}{T}$ (T = température absolue), on obtient une droite, s'il correspond à la réaction une énergie d'activation bien définie dans le domaine de température étudié. La pente de cette droite est égale à :

$$\frac{E}{2,3R} = \frac{E}{4,57}.$$

E = énergie d'activation (en cal/mole).

R = constante des gaz parfaits.

On déduit une telle droite de nos courbes isothermes (fig. 18, courbe II). La vitesse de réaction a été déterminée à chaque température, au point correspondant à une perte de poids de 10 mg. L'énergie d'activation trouvée dans ces conditions est de 90 ± 10 kcal/mole. Cette grandeur caractérise le processus chimique ou physico-chimique qui régit la cinétique de la réaction. On peut donc la considérer ici comme une énergie d'activation de diffusion.

Les réactions isothermes du pyrophosphate C sur le fluorure de calcium, entre 530° et 600°, donnent naissance à des courbes analogues à celle de la figure 17 (courbe II). Aux températures supérieures, les réactions sont trop rapides pour permettre une étude : il n'est donc pas possible de comparer des isothermes obtenues à une même température avec les pyrophosphates A et C.

Ces courbes ne correspondent plus à une loi parabolique. Le phénomène qui régit la cinétique de la réaction n'est donc plus la diffusion que nous avons précédemment envisagée. Cela revient à dire que cette diffusion est très rapide en présence de sodium, plus rapide en tout cas que le phénomène responsable de la nouvelle cinétique de la réaction.

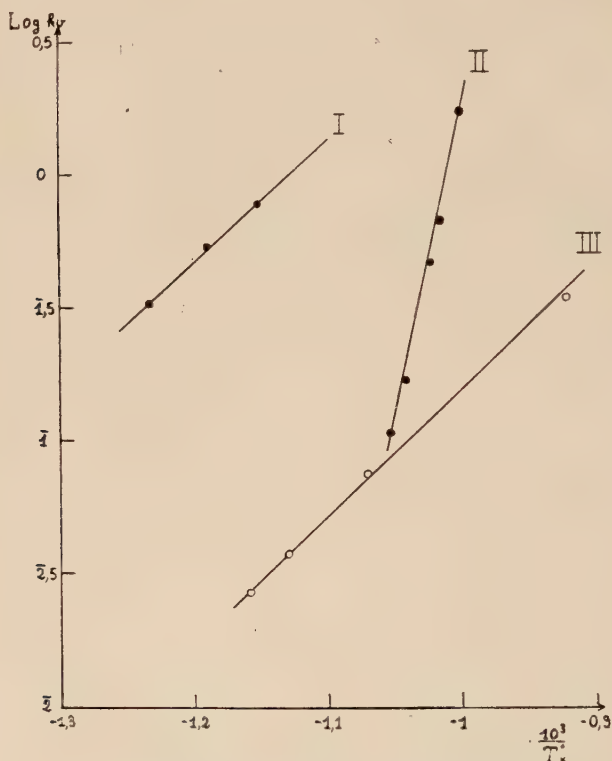


Fig. 18. — Droites relatives aux calculs des énergies d'activation de trois réactions.

- I : Réaction du pyrophosphate C sur CaF_2 .
 II : Réaction du pyrophosphate A sur CaF_2 .
 III : Réaction du métaphosphate sur CaF_2 .

La détermination de l'énergie d'activation des réactions réalisées avec du pyrophosphate C contenant 1 p. 100 de sodium, vient confirmer les déductions précédentes. On trouve, en effet, pour cette dernière, une valeur de 21 kcal/mole, très différente de la valeur qui caractérisait

la diffusion (90 kcal/mole) (fig. 18, courbe I). Cela montre bien que nous avons affaire, ici, à un nouveau phénomène.

Mais il est très délicat de déterminer la nature de ce nouveau phénomène. Nous avons effectué un essai dans ce sens, en déterminant l'ordre de la réaction à partir des courbes isothermes.

On sait que l'on peut déterminer cet ordre si l'on calcule en différents points de la courbe isotherme, la constante K correspondant à la formule :

$$\frac{dy}{dt} = K(a - y)^n$$

où $\frac{dy}{dt}$ = pente de la tangente à la courbe au point considéré,

a = perte de poids totale correspondant à la réaction (calculée d'après les équations chimiques XV et XIX (p. 354),

y = perte de poids au point considéré,

n = ordre de la réaction.

n représente l'ordre de la réaction si les valeurs de K trouvées en différents points de la courbe sont sensiblement constantes.

Les valeurs de K trouvées pour $n = 1$ sont consignées dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

t (secondes)	y (g)	$\frac{dy}{dt}$	$a - y$	K
850	$10 \cdot 10^{-3}$	$10,80 \cdot 10^{-6}$	$127 \cdot 10^{-3}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$
1 050	12	10,30	125	8,24
1 440	16	9,62	121	7,95
1 640	18	9,97	119	8,38
2 060	22	9,81	115	8,53
2 970	30	8,54	107	7,98
3 915	38	8,30	99	8,38
4 175	40	7,71	97	7,95
4 700	44	7,71	93	8,29

Valeur moyenne : $K = 8,23 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$.

On voit que la cinétique correspond à une réaction d'ordre 1. Un tel résultat doit être assurément utilisé avec beaucoup de prudence lorsqu'il correspond à une réaction entre solides. Cependant, il est intéressant de signaler qu'il est en bon accord avec notre interprétation chimique des phénomènes ; d'après celle-ci, en effet, la perte de poids serait due à la décomposition d'un complexe $\text{Ca}_7(\text{PO}_3\text{F})_6\text{F}_2$ et cette décomposition est une réaction unimoléculaire (réaction XXVI, p. 355).

On atteindrait donc la cinétique des réactions chimiques lorsque les réactifs renferment une petite quantité d'ions sodium. On retrouve, en fait, la conséquence de l'accroissement notable des vitesses de diffusion que nous avons déjà signalé. Mais une autre observation vient encore confirmer cette conclusion.

Si l'on étudie, en effet, la cinétique de la réaction entre le métaphosphate et le fluorure de calcium, suivant l'équation XXVII :



on trouve également une énergie d'activation de 21 kcal/mole (fig. 18, courbe III). Or, cette réaction est, comme les précédentes, une décomposition de monofluorophosphate de calcium. On pourrait donc considérer que l'énergie d'activation de 21 kcal/mole correspond à cette décomposition et que l'on atteint bien la cinétique des phénomènes chimiques proprement dits.

Encore convenait-il de vérifier que la diffusion des réactifs au sein de la fluorapatite était effectivement très rapide. On peut s'en assurer en diluant le milieu réactif soit avec la fluorapatite, soit avec un autre composé : si l'on ajoute en effet au système réactif une proportion importante de diluant, la réaction est généralement ralentie de façon notable.

Ainsi, lorsque l'on ajoute au milieu réactionnel une quantité d'alumine calcinée égale au poids de pyrophosphate, la réaction est totalement inhibée.

Mais si l'on ajoute à ce milieu la même proportion de fluorapatite, on n'observe aucune modification de la durée de réaction ou de la forme de l'isotherme : on retrouve la courbe de la figure 17 (courbe II).

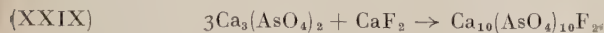
En conclusion, cette étude cinétique de la réaction entre le pyrophosphate de calcium et le fluorure de calcium, montre que les phénomènes sont profondément modifiés par de petites quantités d'ions sodium (≤ 1 p. 100). Cette impureté semble accroître la vitesse de diffusion des réactifs au sein de la fluorapatite formée, de sorte que cette diffusion ne contrôle plus la cinétique des phénomènes : plusieurs observations montrent que l'on atteindrait peut-être alors la cinétique des phénomènes chimiques proprement dits.

Compléments.

I. — Essais de généralisation des réactions de synthèse des apatites à l'état solide. — Nous avons recherché si les différentes réactions de synthèse de la fluorapatite étaient également valables dans d'autres systèmes : le fluorure de calcium a été chauffé pour cela avec les arsénates de calcium (ou l'anhydride arsénique) et avec quelques vanadates.

1^o RÉACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES ARSÉNIATES.

— On assiste à une réaction d'addition lorsque l'on calcine un mélange d'arséniate tricalcique anhydre et de fluorure de calcium : il se forme une fluorapatite arsénée suivant l'équation :



Wallaeys et Henry, Béhar et nous-même avons étudié la structure et les propriétés de cette apatite (52) (53).

On obtient un composé semblable si l'on fait réagir le fluorure de calcium sur le pyroarséniate de calcium ou sur l'anhydride arsénique : il se dégage un composé fluoré volatil, que nous n'avons pas encore identifié.

2^o RÉACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES VANADATES.

— On observe de même la formation d'une vanadoapatite quand on chauffe jusqu'à 900° un mélange de fluorure de calcium et de pyrovanadate de calcium ou d'anhydride vanadique. On recueille un produit volatil fluoré, qui se condense à la température ordinaire en un solide blanc : il s'agit probablement de pentafluorure de vanadium.

On voit donc que les réactions entre phosphates (ou anhydride phosphorique) et fluorure de calcium peuvent revêtir un caractère de généralité. Nous croyons qu'il sera intéressant d'étendre ces études à des systèmes tout à fait différents.

II. — *Essais de préparation d'une fluorapatite au sodium.* — Nous avons essayé de substituer, dans le réseau de la fluorapatite, le calcium par du sodium : nous avons fait réagir, pour cela, à l'état solide, le fluorure de sodium sur le phosphate tricalcique anhydre, ou le pyrophosphate de calcium.

1^o RÉACTIONS A L'ÉTAT SOLIDE ENTRE LE PHOSPHATE TRICALCIQUE ANHYDRE ET LE FLUORURE DE SODIUM. — La calcination d'un mélange de ces deux composés, à 800°, donne naissance à la fluorapatite : des essais effectués avec le fluorure de sodium radioactif ($^{24}_{11}\text{Na}^*$) ont montré que l'apatite n'en retenait qu'une faible proportion. Le reste entre dans la constitution d'un composé soluble dans l'eau, qui doit être un phosphate de sodium.

Nous pensons qu'il doit se produire une réaction de double décomposition entre le phosphate tricalcique et le fluorure de sodium :



Le fluorure de calcium formé contribuerait ensuite à la synthèse de la fluorapatite.

2^o RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE ENTRE PYROPHOSPHATE DE CALCIUM ET FLUORURE DE SODIUM. — On obtient également, dans ces réactions,

une fluorapatite dont les paramètres ne peuvent pas être distingués, par nos méthodes de mesure, de ceux de la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Mais cette apatite présente une propriété chimique particulière : si on la calcine, en effet, avec du fluorure de sodium, on obtient un composé dont la structure est différente de celle d'une apatite. Ce composé peut à son tour réagir avec un excès de fluorure de sodium et former une troisième phase (fig. 19).

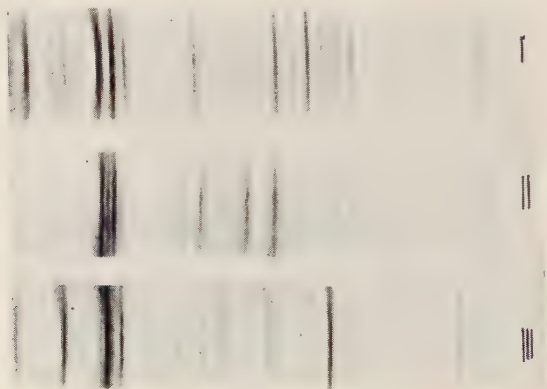


Fig. 19. — Diagrammes de rayons X des phases obtenues après réaction du pyrophosphate de calcium avec les quantités croissantes de NaF :

Cliché I : Fluorapatite (obtenue avec le mélange $3\text{NaF}/3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Cliché II : Phase obtenue avec le mélange $7\text{NaF}/3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Cliché III : Phase obtenue avec le mélange $10\text{NaF}/3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Cette propriété différencie nettement la fluorapatite formée dans ces conditions de l'apatite normale : il est possible que l'introduction de sodium dans le réseau soit responsable de ces phénomènes.

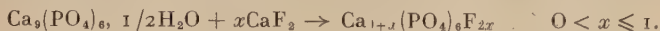
CONCLUSIONS

L'étude de nombreuses réactions de synthèse de la fluorapatite, soit en présence d'eau à la température ordinaire, soit par voie sèche, montre que les compositions des apatites obtenues dans les différentes conditions présentent des variations notables. Les propriétés de ces apatites non stœchiométriques sont, en outre, les facteurs essentiels de l'évolution des systèmes constitués par un phosphate de calcium et un fluorure.

I. — Synthèse de la fluorapatite en présence d'eau. — 1° Tous les systèmes chimiques composés d'un orthophosphate de calcium (mono-,

bi- ou tricalcique) et de fluorure de calcium ou de sodium conduisent, dans les conditions convenables, à une synthèse de fluorapatite.

Ces réactions sont dues à l'affinité remarquable du fluorure de calcium pour le phosphate tricalcique hydraté précipité : la simple agitation d'une suspension dans l'eau de ces deux composés suffit, en effet, pour introduire et fixer le premier dans le réseau du second. On assiste à la réaction d'addition suivante :



Le nombre x de molécules de fluorures fixées par une molécule de phosphate peut varier de façon continue, de 0 à 1, et l'on obtient ainsi, généralement, une fluorapatite non stœchiométrique. La fixation du fluorure provoque une diminution de la solubilité du phosphate tricalcique hydraté dans le citrate d'ammonium alcalin et la supprime même quand $x = 1$. Au contraire, la fluorapatite précipitée est très soluble dans l'acide citrique à 20 p. 100.

2° *Le fluorure de calcium* provoque le dédoublement du phosphate bicalcique hydraté, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en phosphate monocalcique soluble et en fluorapatite. Ce phénomène est dû à la fixation du fluorure sur le phosphate tricalcique hydraté formé par le dédoublement : cette addition inhibe, en effet, la réaction du phosphate monocalcique sur le phosphate tricalcique hydraté, qui s'oppose au dédoublement. Le fluorure de calcium provoque donc un déplacement d'équilibre. Ce dernier phénomène intervient constamment dans les réactions des orthophosphates de calcium en présence d'eau, avec, en particulier, le fluorure de sodium ou le carbonate de calcium.

3° *Le fluorure de sodium* dissous provoque l'hydrolyse du phosphate tricalcique hydraté. Il déplace la réaction équilibrée d'hydrolyse et donne naissance à des apatites mixtes fluorhydroxylées, dont la composition varie avec la concentration de la solution fluorée initiale. On obtient, après réaction, une solution de phosphate de sodium dont le pH varie également avec la concentration de la solution fluorée initiale.

4° *L'étude des phénomènes précédents* permet de rechercher s'il existe une apatite carbonatée précipitée. De nombreux essais chimiques et physico-chimiques semblent mettre en évidence une liaison entre le phosphate tricalcique hydraté et le carbonate de calcium coprecipités. Mais cette liaison serait très faible, et comparable à celle que l'on rencontre dans les « composés d'insertion ».

5° *Lorsqu'on élève au-dessus de 40° la température* d'une suspension dispersée de phosphate bicalcique hydraté dans l'eau, on obtient de façon reproductible du phosphate tricalcique hydraté bien cristallisé. Les paramètres cristallographiques de ce dernier sont égaux à :

$$\begin{aligned} a &= 9,420 \pm 0,005 \text{ kX} \\ c &= 6,860 \pm 0,005 \text{ kX}. \end{aligned}$$

L'étude de sa déshydratation permet de penser, d'autre part, que son réseau contient essentiellement de l'eau zéolitique.

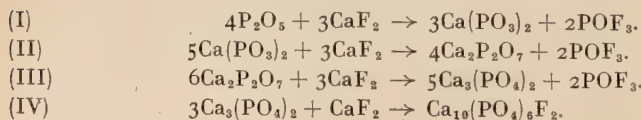
6° La fluorapatite précipitée a révélé, au cours de cette étude, des propriétés tout à fait particulières : la fixation aisée du fluorure de calcium dans le réseau du phosphate tricalcique hydraté, la possibilité d'échanges partiels entre des ions OH^- de l'hydroxyapatite et des ions F^- sont autant de phénomènes caractéristiques des structures lacunaires. Or, on peut penser que le réseau du phosphate tricalcique hydraté est traversé par des canaux qui contiennent des molécules d'eau faiblement liées.

Cela montre une stabilité remarquable de l'assemblage des ions PO_4^{--} et Ca^{++} , peu sensible à la présence du fluor. On peut ainsi admettre une certaine mobilité de cet ion ou de tout autre ion qui lui est substitué par rapport au reste du réseau et interpréter les propriétés de la fluorapatite précipitée et des composés qui en dérivent. Il existe d'ailleurs une analogie intéressante entre cette interprétation et les nouvelles conceptions issues de la découverte des « composés d'insertion » en chimie organique.

Cette représentation de la structure de la fluorapatite doit être d'ailleurs limitée à la seule apatite obtenue par précipitation. Il existe certainement des différences physico-chimiques (distribution des forces de liaisons par exemple) entre les apatites précipitée et calcinée. Ces différences se traduisent par des modifications des propriétés chimiques : ainsi, la fluorapatite précipitée est totalement soluble dans une solution d'acide citrique à 20 p. 100, tandis que le même produit calciné est insoluble. On peut interpréter de la même façon, le déplacement de la bande d'absorption infra-rouge des CO_3^{--} de l'apatite carbonatée précipitée, au cours du chauffage de cette dernière.

II. — Synthèse de la fluorapatite par voie sèche. — 1°) Le pyrophosphate, le métaphosphate de calcium ou même l'anhydride phosphorique réagissent à l'état solide au-dessus de 600° C, avec le fluorure de calcium ; on obtient de la fluorapatite et un composé volatil essentiellement constitué d'oxyfluorure de phosphore. Si l'on met en présence l'anhydride phosphorique et le fluorure de calcium, on observe les formations successives du méta- et du pyrophosphate, du phosphate tricalcique anhydre et de la fluorapatite.

On peut, en première approximation, représenter ces phénomènes par les équations chimiques suivantes :



Des réactions semblables permettent d'ailleurs de décomposer la fluorapatite lorsqu'on la chauffe vers 650° avec l'anhydride phosphorique ou le métaphosphate de calcium : on obtient, suivant les cas, le méta- ou le pyrophosphate de calcium.

2° *En réalité*, les réactions chimiques précédentes ne représentent pas quantitativement les observations expérimentales. Une étude plus approfondie montre que la composition chimique de la fluorapatite obtenue est variable et parfois notablement différente de la composition stœchiométrique : un excès de fluor, un défaut de calcium apparaissent fréquemment dans les analyses. En outre, la densité de cette *fluorapatite non stœchiométrique* peut être inférieure de 1/10 d'unité à celle de l'apatite normale.

On obtient une bonne représentation des phénomènes en effectuant un rapprochement entre ces réactions et la chimie des monofluorophosphates. Cette chimie présente, en effet, de nombreux points communs avec les différents modes de formation de la fluorapatite. Cela permet d'envisager l'existence de groupements PO_3F^- dans les fluorapatites non stœchiométriques et d'expliquer ainsi l'excès de fluor et le défaut de calcium que l'on y décèle : les groupements PO_3F^- , bivalents, sont en effet neutralisés par une proportion d'ions Ca^{++} inférieure à celle que demandent les groupements PO_4^{3-} trivalents. Il en résulte des lacunes dans le réseau des ions Ca^{++} , lacunes responsables de la faible densité de ces apatites.

3° *L'étude cinétique* de la réaction entre le pyrophosphate et le fluorure de calcium met en évidence d'autre part, l'action importante d'une faible proportion d'ions sodium (≤ 1 p. 100). Lorsque le système contient très peu de sodium (0,05 p. 100), la cinétique des phénomènes semble régie par la diffusion. Si la teneur en sodium est plus élevée (1 p. 100), la réaction débute à plus basse température et la diffusion, très rapide, ne régit plus la cinétique. Il est possible que l'on atteigne alors la cinétique des phénomènes chimiques proprement dits.

L'étude de la synthèse des fluorapatites a donc permis d'obtenir des renseignements sur les propriétés et la structure de ces composés très importants. Elle a permis d'atteindre en outre des phénomènes présentant un intérêt théorique, comme la non-stœchiométrie, la diffusion dans l'état solide et l'action des impuretés sur les propriétés des solides.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. CARNOT. — *Ann. Mines*, 1893 [9], n° 3, 155.
2. J. DELABRE. — *Thèse de Doctorat*, Lille, 1941.
3. G. CHAUDRON et R. WALLAEYS. — *Colloque International sur les réactions dans l'état solide*. Paris, 1948, 103.

4. R. WALLAeYS. — *Thèse de Doctorat*. Paris, 8 juin 1951; *Ann. Chimie*, 1952, **7**, 808.
5. A. GUINIER. — *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, 161; *La Radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1945.
6. R. FAIVRE et G. CHAUDRON. — *XI^e Congrès de Chimie pure et appliquée*. Londres, 1947, 212.
R. FAIVRE. — *Métaux et Corrosion*, février 1947, 258.
7. P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
P. JOLIBOIS et MAZE-CENSIER. — *C. R.*, 1925, **87**, 181.
8. M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR et J. MELON. — *Colloque International sur les réactions dans l'état solide*. Paris, 1948, 109.
H. BRASSEUR. — *Colloque de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée*. Münster, 1954, 199.
9. G. MONTEL et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 1952, **234**, 839.
10. G. MONTEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 506.
11. G. MONTEL. — *C. R.*, 1956, **242**, 1182.
12. A. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE. — *C. R.*, 1945, **220**, 784.
13. F. P. TREADWELL. — *Manuel de Chimie Analytique*. Dunod, 1943, **2**, 399.
14. G. CHARLOT et D. BÉZIER. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*. Masson, 1949, 466.
15. H. H. WILLARD et O. B. WINTER. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1933, **5**, 7.
16. W. G. GILKEY, H. L. ROBS et H. V. HANSEN. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1936, **8**, 150.
17. *Journal Officiel*, 30 août 1934, 8999.
18. J. MELON et M. J. DALLEMAGNE. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1946, **55**, 38.
19. A. SANFOURCHE et B. FOCET. — *C. R.*, 1927, **184**, 1652.
20. TH. SCHLOESING. — *C. R.*, 1900, **131**, 214.
21. A. SANFOURCHE et J. HENRY. — *Bull. Soc. Chim.* 1933 [4], **53**, 1215.
A. SANFOURCHE. — *Les Engrais phosphatés*. Dunod, Paris, 1947.
22. SCHARRER, GERICKE et JUNG. — *Pflanzener Nahr Düng. Boodenk*, 1952, **60**, 250.
23. F. GIESECKE et W. RATHJE. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1941, **74**, 349.
24. H. G. MACCANN. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **201**, 247.
25. J. DALLEMAGNE. — *Thèse d'Agrégation*, Liège, 1943.
26. TH. POBEGUIN. — *Journ. de Phys. et du Radium*, 1954, **15**, 410.
27. L. A. ROMO. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3924.
28. D. MACCONNELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2344.
29. R. WALLAeYS. — *Colloque de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée*. Münster, 1954, 183.
30. JOLY et SOREL. — *C. R.*, 1894, **118**, 738.
31. SCHLEEDE, SCHMIDT et KINDT. — *Z. für Elektrochem.*, 1932, **38**, 633.
32. J. WYART. — *Thèse Bull. Soc. Franç. Minéralogie*, 1933, **56**, 159.
33. NARAY-SZABO. — *Zeitsch. Krist.*, 1930, **75**, 323.
34. MEHMEI. — *Z. für Physik Chem.*, 1932, **15**, 223.
35. C. A. BEEVERS et D. B. MACINTYRE. — *Miner. Mag.*, 1944-1946, **27**, 254.
36. F. CRAMER. — *Einschluss. Verbindungen*. Springer, Verlag, 1954.
37. G. MONTEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1013.
38. HENDRICKS, JEFFERSON et MOSLEY. — *Zeitsch. Krist.*, 1931, **81**, 352.
39. H. BRASSEUR et M. J. DALLEMAGNE. — *Colloque International sur les réac-*

tions dans l'état solide. Paris, 1948, 106.

40. G. MONTEL et G. CHAUDRON. — C. R., 1951, **233**, 318.
 41. G. MONTEL. — Bull. Soc. Chim., 1952 [5], **19**, 379.
 42. LARSON. — Ind. Eng. Chem., 1935, **38**, 401.
 43. A. BOULLE. — Thèse Paris, mai 1941, 57.
 44. TARBUTTON, EGAN et FRARY. — J. Am. Chem. Soc., 1941, **63**, 1789.
 45. H. GUÉRIN et A. ARTUR. — Colloque International de Chimie pure et appliquée. Münster, 1954, 196.
 46. O. F. HILL et L. F. ANDRIETH. — Inorg. Synth., **3**, N. Y., 1950.
 47. C. O. ANDERSON. — Brevet U. S. 2 481 807, 1949.
 48. C. D. HODGMAN. — Handbook of Chemistry and Physics, 1950-1951.
 49. Inorg. Synth., **3**, 109.
 50. S. W. GRUNER et D. MACCONNEL. — Zeitsch. Krist., 1937, **97** A, 208.
 51. G. TAMMANN. — Z. Anorg. Allgem. Chem., 1922, **124**, 25.
 52. A. HENRY. — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1953.
 53. I. BEHAR. — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1953.
-

LES CHLORURES ET BROMURES BASIQUES DE MAGNÉSIUM (*)

Par YOLANDE BIANCO

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

HISTORIQUE.

Méthodes de travail.

Conditions expérimentales.
Lavages, dessiccation des phases solides.
Analyses physiques et chimiques.

Formation des chlorures basiques.

Essais à 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175°.
Tableau I.

Formation des bromures basiques.

Essais à 0 et 25°.
Méthode des restes.
Essais de 50 à 175°.
Tableau II.

Conclusions sur les zones de formation des chlorures et bromures.

Propriétés des bromures et chlorures basiques de magnésium.

Solubilité.
Stabilité dans l'eau et l'alcool.
Stabilité à l'air.
Propriétés physiques.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour pour obtenir le titre de docteur de l'Université (mention Sciences) et soutenue le 13 décembre 1956 devant la commission d'examen.

Aspect au microscope.
Spectres de rayons X.
Densité, isomorphisme.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

RÉFÉRENCES.

INTRODUCTION

La découverte par Sorel des ciments magnésiens a attiré l'attention des chimistes sur les oxychlorures de magnésium qui en sont les principaux constituants. Les premiers auteurs n'ont pas remarqué leur instabilité au contact de l'eau et n'ont pas défini exactement leurs zones de formation ni celle de la magnésie. La détermination des formules des sels basiques est, par suite, restée incertaine. Les chercheurs qui ont utilisé la méthode des restes elle-même ne sont pas arrivés à un accord parfait en ce qui concerne le degré d'hydratation des chlorures MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $n\text{H}_2\text{O}$ et MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $n\text{H}_2\text{O}$, dont l'existence était généralement admise.

Par ailleurs, l'étude des équilibres aux températures supérieures à 50° et celle des bromures n'avait pas été envisagée. Seul le travail de Tassilly datant de 1897 concerne un oxybromure formé à froid.

Il a donc paru intéressant de reprendre l'étude systématique des chlorures et bromures basiques de magnésium en fonction du temps, de la concentration des réactifs et de la température.

Historique. — Sorel a obtenu en 1867 un ciment magnésien par gâchage au mortier d'un mélange de magnésie et d'une solution de chlorure de magnésium plus ou moins concentrée (20° à 30° Baumé) (1).

Bender (1872) a attribué au composé obtenu par la méthode de Sorel la formule MgCl_2 , 5MgO , $17\text{H}_2\text{O}$, les hydrates à 13,8 et $6\text{H}_2\text{O}$ ont été formés par dessiccation sous SO_4H_2 , à 100° et 150° - 180° . Traité à l'eau froide le produit a pris la composition correspondant à la formule MgCl_2 , 9MgO , $24\text{H}_2\text{O}$, traité à l'eau chaude il est décomposé en magnésie (2).

Davis a préparé (1872) le composé de formule MgCl_2 , 5MgO , $13\text{H}_2\text{O}$ par action d'un excès d'ammoniaque sur une solution de chlorure d'ammonium et de magnésium (3).

Krausse (1872) a précipité un sel basique par chauffage au bain-marie de 30 g de magnésie et 1 500 g de chlorure de magnésium, qui lavé à l'eau avec contrôle au nitrate d'argent, séché sur soude et à 110° a pour formule $\text{MgCl}_2, 10\text{MgO}, 18 \text{ ou } 19\text{H}_2\text{O}$ et $14\text{H}_2\text{O}$ (4).

André a obtenu un chlorure de formule $\text{MgCl}_2, \text{MgO}, 16\text{H}_2\text{O}$ par action de 20 g de magnésie sur 1 500 g de chlorure de magnésium et 500 g d'eau, ce sel est décomposé par l'eau et l'alcool. André a préparé le sel basique décrit par Krausse, et trouvé des degrés d'hydratation égaux à 16 et $13\text{H}_2\text{O}$ (5).

Hof (1909) a précipité l'oxychlorure $\text{MgCl}_2, 5\text{MgO}, 14\text{H}_2\text{O}$ par décomposition électrolytique d'une solution de chlorure de magnésium. Ce sel peut être lavé à l'alcool absolu, mais il est détruit par l'eau (6).

Kallauner (1909) a considéré le ciment Sorel comme une solution solide de chlorure de magnésium et de magnésie hydratée (7).

Robinson et Waggaman (1909) ont repris l'étude du système ternaire $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ par la méthode des restes et n'ont trouvé qu'un seul sel de formule $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 7\text{H}_2\text{O}$. L'analyse des liqueurs mères a montré que la concentration restait la même pendant la durée des essais (8).

Cependant Krieger (1910) a préparé un oxychlorure de formule $\text{MgCl}_2, 2\text{MgO}, 9\text{H}_2\text{O}$ par action de 5 g de magnésie sur 200 cm³ de chlorure de magnésium de densité 1,25, la masse gélatineuse obtenue avait été lavée au bout de 2 jours et séchée à 40° (9).

Lahrman a affirmé que le chlorure basique préparé par André. Davis et Krausse était le composé de formule $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 7\text{H}_2\text{O}$, ce sel est décomposé par l'eau et l'alcool à 96° mais non par l'alcool absolu (10).

Tufts (1921) a obtenu un ciment sec par agitation de MgO dans un récipient clos contenant du gaz HCl et de la vapeur d'eau en quantité suffisante dans la proportion de $\text{MgCl}_2, 5\text{MgO}, 5\text{H}_2\text{O}$ (11).

Mæda et Yamane (1926) ont étudié l'équilibre du système $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 50° par la méthode des restes. Ils ont conclu à l'existence d'un seul composé $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 9\text{H}_2\text{O}$ (12).

Feitknecht a décrit le comportement de la magnésie sur les solutions de chlorure de magnésium et étudié les causes du durcissement du ciment Sorel par voies chimique et cristallographique (13), (14), (15).

Luckens a fait agir la magnésie sur les solutions de chlorure de magnésium de concentration inférieure à 1,16 g/100 Il a obtenu un composé dont le rapport oxyde : chlorure est égal à 5,1, la quantité d'eau est inconnue, pour les concentrations supérieures à 1,16 le sel s'est transformé en $\text{MgCl}_2, 3\text{MgO}, y\text{H}_2\text{O}$ (16).

Dawihl pensait que le chlorure décrit par Luckens $\text{MgCl}_2, 5\text{MgO}, x\text{H}_2\text{O}$ n'était qu'un ensemble de grains d'oxyde de magnésium entouré d'une couche ressemblant à un gel (17).

Bury et Davies ont utilisé la méthode des restes pour l'étude du système $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dont l'équilibre n'est établi qu'au bout de 2 mois à 25° . Ils ont observé la formation du sel $\text{MgCl}_2, 3\text{MgO}, 11\text{H}_2\text{O}$ en milieu concentré et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en milieu dilué. Ils ont donné les spectres de rayons X (18).

Chassevent a repris l'étude du système $\text{MgCl}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ à 30° par la méthode des restes, le produit stable obtenu au bout d'une semaine est $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$, un sel instable plus basique se forme (19) au début de la réaction.

Mme L. Walter Lévy a retrouvé le sel $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ qui précipite dans les solutions mères du chlorocarbonate basique (20).

D'Ans et Katz ont étudié la solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans les solutions de chlorure de magnésium et mesuré le pH dans les solutions au cours de la transformation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en sel basique $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ (21).

Feitknecht a constaté que le sel $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 7\text{H}_2\text{O}$ se formait d'abord à toutes les concentrations puis se transformait en sel stable $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 7\text{H}_2\text{O}$ (22).

Mme L. Walter Lévy et de Wolff ont retrouvé les sels $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ par action de la magnésie sur les solutions de chlorure de magnésium après lavage à l'alcool absolu et dessiccation à l'air. Les systèmes cristallins ont été donnés, $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ est triclinique et $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique (23).

En résumé lorsque nous avons commencé cette étude, d'après les travaux les plus sérieux utilisant la méthode des restes ou un contrôle aux rayons X, les composés connus étaient $\text{MgCl}_2, 3$ et $5\text{Mg}(\text{OH})_2, 7$ à $9\text{H}_2\text{O}$. Le présent travail était achevé, résumé dans les notes aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* parues de 1951 à 1954 (24), (25), (26), (27) et (29) lorsque Demediuk, Cole et Hueber ont publié un mémoire (31) sur les oxychlorures de magnésium et de calcium en faisant d'ailleurs état de nos résultats et en les confirmant dans l'ensemble, ce travail sera discuté ultérieurement.

Seule une note de Tassilly concerne un oxybromure de formule $\text{MgBr}_2, 3\text{MgO}, 12\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux d'oxybromure instables à l'eau et à l'alcool, séchés à 120° dans un courant d'air sec privé de gaz carbonique, ont donné les hydrates à 6 et $3\text{H}_2\text{O}$ (32).

Méthodes de travail.

I. Conditions expérimentales. — a) SUBSTANCES DE DÉPART. — Il a été fait usage d'halogénures de magnésium et de magnésie.

Le chlorure de magnésium très pur cristallise avec 6 molécules d'eau,

il s'hydrate facilement, mais se conserve sans altération en bocaux fermés hermétiquement.

Le bromure de magnésium en plaques doit être purifié par cristallisation, à cet effet, les solutions filtrées pour éliminer les substances étrangères insolubles ont été concentrées de manière à présenter un point d'ébullition de 130°, les cristaux formés après refroidissement ont été essorés à la trompe, séchés entre des papiers-filtres et enfermés dans des récipients soigneusement bouchés pour éviter l'hydratation.

L'analyse du bromure ainsi obtenu a donné un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ égal à 6, correspondant au bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le carbonate de magnésium servant à la préparation de la magnésie MgO a été obtenu par double décomposition entre des solutions de chlorure de magnésium et de carbonate de sodium. Le composé basique formé par précipitation immédiate s'est transformé au bout d'une quinzaine de jours en $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, celui-ci essoré à la trompe, lavé à l'eau distillée, séché à l'air, a été calciné à 700° à poids constant.

b) MISE EN ŒUVRE DE LA MAGNÉSIE. — Elle a été effectuée soit en préparant des solutions homogènes de MgO dans les solutions d'halogénures de magnésium dont la concentration était déterminée par le point d'ébullition, soit en ajoutant de la magnésie MgO aux solutions d'halogénures. Dans certains cas la magnésie et l'halogénure neutre solide ont été mélangés au mortier. Ainsi dans quelques essais, le bromure neutre à $6\text{H}_2\text{O}$ a été pulvérisé à l'état de poudre fine au voisinage d'une source de chaleur pour éviter l'hydratation, additionné de magnésie et placé dans les étuves.

c) L'ÉVOLUTION DES SYSTÈMES HALOGÉNURES NEUTRES, EAU, MAGNÉSIE a été suivie aux températures de 0°, 25°, 50°, 75°, 100°, 125°, 150° et 175° avec prélèvements d'échantillons en fonction du temps.

De 25° à 125° les mélanges ont été placés dans des flacons bouchés maintenus à température constante dans des étuves réglées à 2° près pendant des durées très variables pouvant atteindre 1 an à 25°.

De 125° à 175°, lorsque la température d'ébullition de la solution était inférieure à la température de l'expérience il a été fait usage d'un dispositif spécial : un obus d'acier maintenu à température constante par un four électrique muni d'un régulateur de température (33). Les substances réagissantes ont été placées dans un récipient en pyrex recouvert d'un verre de montre, puis introduites dans l'obus. La durée des essais a varié de 6 heures à 5 jours.

Certains essais ont été effectués à la température d'ébullition des solutions dans un ballon de pyrex chauffé électriquement, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique. La durée des essais a été de 1 heure à 5 jours.

II. Lavages, dessiccations des phases solides. — Les solides ont été séparés des liqueurs mères par filtration, lavés à l'alcool absolu jusqu'à élimination complète de l'halogénure. Les lavages ont été contrôlés sur une prise d'essai de 10 cm³ de filtrat de lavage à l'aide de nitrate d'argent. Lorsque le mélange de sel basique et d'halogénure se solidifiait par refroidissement l'halogénure de magnésium a été dissous dans l'alcool absolu chaud. L'excès d'alcool a été entraîné par l'éther. Le précipité a ensuite été desséché à poids constant à l'air ou sous P₂O₅ ou encore à 50°, 100° et 150°.

III. Analyses chimiques et physiques. — Sur les échantillons solides ou liquides le magnésium et l'halogène ont été dosés gravimétriquement sous forme de pyrophosphate de magnésium et d'halogénure d'argent, l'alcalinité déterminée par volumétrie a servi de contrôle, l'eau a été calculée par différence.

EXAMEN AU MICROSCOPE. — Il a donné une première indication sur la nature des cristaux permettant en particulier de distinguer la magnésie d'aspect amorphe des sels basiques généralement cristallins.

ETUDE A L'AIDE DES RAYONS X. — Les phases solides ont été examinées aux rayons X suivant la méthode de Debye et Scherrer au début de cette étude et ensuite à l'aide du monochromateur Guinier. La lecture des diagrammes représentés planches I et II a permis de calculer les distances réticulaires et d'indiquer les intensités relatives. Dans les tableaux les spectres de rayons X seront désignés par Cl pour les chlorures et Br pour les bromures, avec des indices numériques caractérisant le composé, le premier indice représente le nombre de molécules de Mg(OH)₂, le second le nombre de molécules d'eau relativement à une molécule d'halogénure.

MESURE DES DENSITÉS. — La densité de chaque composé a été déterminée par la méthode du flacon, 2 g de poudre plongés dans le xylène ont été dégazéifiés sous vide, l'affleurement du picnomètre a été réalisé à 25° dans un thermostat, les pesées faites de 5 en 5 minutes ont permis de corriger les légères pertes dues à l'évaporation du xylène.

Formation des chlorures basiques.

Les résultats analytiques sont groupés dans le tableau I.

Essais à 0°. — Les phases solides précipitent lentement à 0° à partir de solutions contenant de la magnésie dissoute à l'ébullition. Deux sels basiques de spectres caractéristiques : Cl_{3,8} et Cl_{3,8} ont été décelés, leurs formules seront établies au cours du paragraphe suivant.

La magnésie hydratée se forme dans les solutions diluées (1,4 mol/1 000 g), le chlorure de spectre $\text{Cl}_{3,8}$ précipite dans les solutions de concentration comprise entre 1,5 et 2,7 mol/1 000 g, il se transforme en sel de spectre $\text{Cl}_{3,8}$ au bout de 7 jours dans les solutions titrant de 2,0 à 2,7 mol/1 000 g, en 11 jours dans les solutions titrant 1,5, le sel de spectre $\text{Cl}_{3,8}$ précipite directement dans les solutions concentrées (3,6 mol/1 000 g).

Essais à 25° — Afin d'obtenir une gamme étendue de concentrations, nous avons opéré de la manière suivante : 20 g de magnésie fraîchement calcinée ont été versés dans une solution de chlorure bouillant à 120° (1 kg de chlorure de magnésium à $6\text{H}_2\text{O}$ et 500 cm³ d'eau), l'ébullition a été maintenue jusqu'à dissolution totale de la magnésie. Des quantités croissantes d'eau ont été ajoutées à des prises d'essai de 200 cm³ de liqueur. L'alcalinité initiale était de l'ordre de 0,15 mol de MgO pour 1 000 g de solution, la concentration en chlorure a pris par dilution les valeurs : 3,6, 2,8, 2,5, 2,0, 1,6, 1,5 mol/1 000 g. Les liqueurs ainsi préparées ont été placées dans une étuve à 25°. Des échantillons de phases solides ont été prélevés, lavés à l'alcool absolu, séchés à l'air puis examinés aux rayons et analysés au bout de 1, 2, 4, 8, 15 jours, 1 et 6 mois éventuellement. Les résultats obtenus mettent en évidence la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de deux sels basiques déjà connus MgCl_2 , 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, 7 à $9\text{H}_2\text{O}$ dont le degré d'hydratation restait discuté (voir historique p. 371 à 373). Les valeurs moyennes du rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ relatif aux résultats analytiques des échantillons donnant des diagrammes $\text{Cl}_{3,8}$ et $\text{Cl}_{3,8}$ très nets sont respectivement égales à $2,17 \pm 0,03$ et $2,72 \pm 0,04$ voisines des valeurs théoriques 2,16 et 2,75 correspondant à un degré d'hydratation de $8\text{H}_2\text{O}$.

Le sel MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ qui apparaît dans les solutions moyennement concentrées se développe plus lentement que le sel à $3\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les quelques centigrammes nécessaires à la prise d'essai pour röntgénogramme n'ont été formés qu'après 24 heures et la prise d'essai permettant l'analyse chimique au bout de 2 jours.

Le sel MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et la magnésie hydratée, formés respectivement en solutions concentrée et diluée, précipitent rapidement, la précipitation du premier sel s'accompagne d'une prise en masse de la solution, ce qui correspond à la formation du ciment Sorel.

Au bout de deux jours le domaine d'existence de ces composés s'étend des solutions diluées à 1,49 mol/1 000 g pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, de 1,65 à 2,69 mol/1 000 g pour MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et de 2,69 mol/1 000 g aux solutions saturées pour MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

Dans la plupart des cas le sel à $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ se présente comme un composé instable qui se transforme en MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$. La transformation a lieu au bout de 2 jours pour les concentrations supé-

rieures à 2,69 mol/1 000 g, 4 jours pour les concentrations comprises entre 2,69 et 2,55 mol/1 000 g. Après une année le composé MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ subsiste pour les concentrations comprises entre 2,02 et 1,65 mol/1 000 g.

Nous avons donc pu fixer le degré d'hydratation des sels M_2Cl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ en opérant à partir de solutions limpides, ce qui permet à ces composés de se former lentement et de se présenter en beaux microcristaux susceptibles d'être lavés à l'alcool absolu et séchés à l'air sans altération.

Essais à 50°. — La précipitation est plus rapide qu'à 25°, elle paraît totale après 24 heures, les diagrammes obtenus au bout d'un mois sont identiques à ceux relatifs à une durée d'un jour.

Le sel à $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'apparaît plus, le composé à $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite à toutes les concentrations comprises entre 4,31 mol/1 000 g (solution saturée) et 2,10 mol/1 000 g, au-dessous de cette concentration il ne se forme que $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Essais à 75°. — La durée des essais a varié de 5 jours à 3 mois. En fonction de la concentration se sont formés successivement : $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour des dilutions plus grandes que 2,94 mol/1 000 g, le sel MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ de 2,94 à 3,66 mol/1 000 g, un composé de diagramme nouveau $\text{Cl}_{2,4}$ de 3,66 à 4,92, les rapports analytiques relatifs à ce dernier sel desséché à l'air donnent une moyenne de :

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} = 0,327 \pm 0,008 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,00 \pm 0,04,$$

ce qui correspond à la formule $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme il sera précisé ultérieurement (p. 378 et 379).

Essais à 100°. — Des résultats analytiques identiques sont obtenus dans les essais d'une durée de 6 heures et ceux d'une durée de 2 mois, l'équilibre paraît donc atteint au bout de 6 heures. Des résultats semblables se retrouvent quel que soit le mode opératoire utilisé, soit précipitation du sel à partir d'une solution limpide contenant de la magnésie, soit transformation d'un excès de magnésie en présence de la solution de chlorure.

Ces essais nous ont permis de retrouver le sel basique de spectre $\text{Cl}_{2,4}$ obtenu à 75°, de déceler la formation d'un sel nouveau de spectre caractéristique $\text{Cl}_{9,5}$ et la magnésie hydratée.

Le domaine de la magnésie hydratée s'étend au-dessous de 3,26 mol 1 000 g, un mélange de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et du sel de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ se forme à cette concentration. Le composé de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ précipite dans les solutions de concentration comprise entre 3,26 et 3,65 mol/1 000 g

et le sel de spectre $\text{Cl}_{2,4}$ dans les solutions de concentration comprise entre 3,65 et 5,0 mol/1 000 g (correspondant au sel neutre à $6\text{H}_2\text{O}$).

La moyenne des résultats analytiques relatifs à cinq préparations du sel de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ desséché à l'air donne les rapports :

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} = 0,102 \pm 0,001 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,37 \pm 0,03$$

ce qui permet de lui attribuer la formule $\text{MgCl}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$.

La moyenne des résultats analytiques de dix préparations conduisant au sel $\text{Cl}_{2,4}$ donne les rapports :

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} = 0,326 \pm 0,007 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,98 \pm 0,01$$

correspondant au sel $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 125°. — Les essais ont eu lieu dans une étuve lorsque la température d'ébullition des solutions était supérieure à 125° et dans l'obus pour les solutions bouillant à température inférieure à 125°.

La durée des essais a été fixée à 6 heures dans l'obus et de 6 heures à 5 jours dans l'étuve. L'équilibre semble établi au bout de 4 heures.

La magnésie hydratée, les deux sels basiques de spectres $\text{Cl}_{9,5}$ et $\text{Cl}_{2,4}$ et un composé nouveau de spectre $\text{Cl}_{2,2}$ précipitent.

La magnésie hydratée se forme en solution diluée de concentration inférieure à 2,8 mol/1 000 g. Le sel de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ précipite dans les solutions de concentration comprise entre 3,17 et 3,80 mol/1 000 g, le composé de spectre $\text{Cl}_{2,4}$ apparaît dans les solutions titrant de 3,92 à 4,46 mol/1 000 g et le chlorure de spectre $\text{Cl}_{2,2}$ dans les solutions plus concentrées de 4,46 à 4,9 mol/1 000 g.

La moyenne des rapports stoechiométriques relatifs à cinq analyses du composé de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ est :

$$0,100 \pm 0,001 \text{ pour } \frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} \quad \text{et} \quad 1,33 \pm 0,01 \text{ pour } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$$

et celle des analyses de six préparations du sel de spectre $\text{Cl}_{2,4}$:

$$0,326 \pm 0,002 \text{ pour } \frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} \quad \text{et} \quad 2,08 \pm 0,07 \text{ pour } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$$

ce qui permet, comme à 75° et 100°, d'écrire les formules :



La moyenne des résultats analytiques de cinq préparations du sel de spectre $\text{Cl}_{2,2}$ desséché sous P_2O_5 donne les rapports :

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} = 0,334 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,35 \pm 0,02,$$

la formule s'écrit donc $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 150°. — Les essais ont été effectués dans l'obus, la durée des essais a été fixée à 6 heures.

Les composés obtenus à 125° se retrouvent à 150°. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme dans les solutions de concentration inférieure à 2,78 mol/1 000 g, le sel de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ dans les solutions de concentration comprise entre 2,89 et 3,92 mol/1 000 g. Le composé de spectre $\text{Cl}_{2,4}$ prend naissance dans les solutions de concentration comprise entre 3,92 et 4,38 mol/1 000 g, au-delà de cette concentration seul le composé de spectre $\text{Cl}_{2,2}$ apparaît.

Les moyennes des rapports $\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}}$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ des résultats analytiques des sels de spectres $\text{Cl}_{9,5}$, $\text{Cl}_{2,4}$ et $\text{Cl}_{2,2}$ sont respectivement de :

$$\begin{aligned} 0,094 \pm 0,003 \text{ et } 1,39 \pm 0,01, \\ 0,337 \pm 0,002 \text{ et } 1,87 \pm 0,02, \\ 0,332 \pm 0,001 \text{ et } 1,32 \pm 0,00. \end{aligned}$$

Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment donnés.

Essais à 175°. — La durée des essais a été fixée à 6 heures pour les solutions diluées qui doivent être maintenues à 175° dans l'obus, de 6 heures à 5 jours pour les solutions concentrées. Les diagrammes des composés obtenus au bout de 6 heures en solutions concentrées sont très nets, toutefois les résultats analytiques montrent que l'équilibre n'est vraiment atteint qu'au bout de 24 heures.

Les phases stables qui apparaissent sont $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les solutions plus diluées que 3,1 mol/1 000 g, le sel de spectre $\text{Cl}_{9,5}$ dans les solutions de concentration comprise entre 3,4 et 3,9 mol/1 000 g et un sel nouveau de spectre caractéristique Cl_3 dans les solutions plus concentrées.

La moyenne des préparations relatives au sel Cl_3 desséché sous P_2O_5 et de 50° à 200° conduit aux rapports :

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}} = 0,249 \pm 0,007 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 0,784 \pm 0,021,$$

ces résultats permettent d'établir la formule $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En milieu concentré le composé $\text{Cl}_{2,2}$ fait place après 24 heures au composé Cl_3 , pour obtenir ce dernier à l'état de pureté il vaut mieux éviter que $\text{Cl}_{2,2}$ ne se forme pendant le chauffage graduel de l'obus, en particulier vers 125°, pour cela il y a lieu de chauffer l'obus à 175° avant d'introduire le mélange de chlorure et de magnésie. Par ailleurs un excès relatif de magnésie favorise la formation du sel $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$.

ESSAIS A LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DES SOLUTIONS EN VASE OUVERT AVEC AGITATION. — Le dispositif utilisé est décrit page 374. Les solutions contenant la magnésie en dissolution ont été maintenues à l'ébullition pendant des durées de 1,30 h à 5 jours. Dans les mêmes conditions de

TABLEAU I. — *Système* $\text{MgCl}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$.

Température	Durée	Concentration des solutions en mol de $\text{Mg}/1\ 000\ \text{g}$	Spectres de rayons X	Nombre de préparations	Composition des phases solides	
					$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$
0°	2 jours	1,4	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	7 jours	1,5	$\text{Cl}_{3,8}$			
	11 jours		$\text{Cl}_{3,8}$			
	3 jours	2,0 à 2,7	$\text{Cl}_{6,8}$			
	7 jours		$\text{Cl}_{3,8}$			
	3 jours	3,6	$\text{Cl}_{3,8}$			
25°	2 jours	1,49	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	2 jours à 1 an	1,65 à 2,02	$\text{Cl}_{5,8}$	12	0,166	2,17
	2 jours	2,55 à 2,69	$\text{Cl}_{5,8} + \text{Cl}_{3,8}$			
	4 jours à 1 mois	2,55 à 4,9	$\text{Cl}_{3,8}$	11	0,249	2,72
50°	1 mois	2,1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	1 mois	2,6 à 4,3	$\text{Cl}_{3,8}$	3	0,248	2,67
75°	1 mois	2,9	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	1 mois	3,3 à 3,7	$\text{Cl}_{3,8}$	3	0,244	2,62
	2 mois	4,1 à 4,9	$\text{Cl}_{2,4}$	5	0,327	2,00
100°	1 mois	2,9	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	3 jours	3,3	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_{9,5}$			
	2 jours à 1 mois	3,3 à 3,6	$\text{Cl}_{9,5}$	5	0,102	1,37
	1 jour à 1 mois	3,7 à 4,7	$\text{Cl}_{2,4}$	10	0,326	1,98
125°	6 heures	2,8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	6 heures à 5 jours	3,2 à 3,8	$\text{Cl}_{9,5}$	5	0,100	1,33
	3 heures à 5 jours	3,9 à 4,4	$\text{Cl}_{2,4}$	6	0,326	2,08
	5 jours	4,5	$\text{Cl}_{2,4} + \text{Cl}_{2,2}$			
150°	1 à 5 jours	4,6 à 4,9	$\text{Cl}_{2,2}$	5	0,334	1,35
	6 heures	2,8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	6 heures	2,9 à 3,9	$\text{Cl}_{9,5}$	3	0,094	1,39
	6 heures	3,9 à 4,4	$\text{Cl}_{2,4}$	2	0,337	1,87
175°	6 heures	4,4 à 4,9	$\text{Cl}_{2,2}$	2	0,332	1,32
	6 heures	3,1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$			
	1 à 5 jours	3,4 à 3,9	$\text{Cl}_{9,5}$	2	0,101	1,40
		4,4 à 4,9	Cl_3	27	0,249	0,78

concentration, les résultats sont identiques à ceux des essais effectués dans les étuves avec agitation très réduite.

Le sel $\text{MgCl}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ précipite dans les solutions bouillant à 126° , dont la concentration est $3,6 \text{ mol}/1\,000 \text{ g}$. Le chlorure $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ se forme à partir de solutions bouillant entre 127° et 129° de concentration comprise entre $4,4$ et $3,9 \text{ mol}/1\,000 \text{ g}$, le sel $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu dans les solutions bouillant à 140° ($3,88 \text{ mol}/1\,000 \text{ g}$) et le composé $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les solutions bouillant à 154° .

Formation des bromures basiques.

L'étude a été conduite de manière analogue à celle des chlorures : par action de la magnésie sur les solutions de bromure de magnésium en fonction de la concentration des réactifs, du temps et de la température.

Parmi les bromures basiques, qui se sont formés au cours des réactions à 0° , 25° , 50° et 75° , nous avons trouvé deux bromures basiques *a priori* isomorphes, d'après les diagrammes de rayons X, des chlorures $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ pour lesquels les rapports théoriques $\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mg}}$ étaient respectivement égaux à $0,166$ et $0,250$ et

les rapports $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ à $2,16$ et $2,75$. Cependant les rapports analytiques concernant les bromures différaient sensiblement de ces valeurs. La multiplicité des facteurs responsables des écarts ne nous a pas permis d'en trouver la raison au cours des premiers essais, ceux-ci n'ont qu'une valeur relative quant à la composition des phases solides, mais ils ont permis toutefois de délimiter les zones de formation, de fixer la durée des équilibres et les transformations de certains sels en fonction du temps et de la concentration.

Il ne nous a pas paru inutile de décrire ces premiers essais qui pourraient être retrouvés, si l'on opérait dans des conditions analogues.

Nous donnerons ensuite les résultats trouvés par la méthode des restes qui conduisent avec certitude aux formules des deux bromures basiques de spectres $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3,5}$.

I. PREMIERS ESSAIS. — Les préparations ont été effectuées à partir de solutions saturées en MgO à l'ébullition, filtrées et placées dans des étuves. Dans quelques cas, en particulier à 25° , la magnésie a été ajoutée directement aux solutions de bromure de diverses concentrations. Les précipités ont été isolés par filtration, lavés à l'alcool absolu jusqu'à élimination de traces de bromure dans les filtrats de lavage avec

contrôle au nitrate d'argent et séchés à l'air ou sous anhydride phosphorique.

Essais à 0° (tableau II). — La durée des essais a varié de 1 jour à 1 mois, parfois 1 an. La magnésie hydratée et trois bromures basiques de diagrammes caractéristiques $\text{Br}_{5,8}$, $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3/13,24}$ ont été isolés.

La magnésie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme dans les solutions de concentration inférieure à 1,6 mol/1 000 g, le composé de spectre $\text{Br}_{5,8}$ précipite dans les solutions titrant de 1,7 à 1,9 mol/1 000 g le sel de spectre $\text{Br}_{3,8}$ dans les solutions de concentration comprise entre 2,1 et 2,7 mol/1 000 g, le composé de spectre $\text{Br}_{3/13,24}$ est obtenu en milieu plus concentré.

Les sels précipitent lentement avec prise en masse au bout du cinquième jour pour le sel $\text{Br}_{3,8}$.

La moyenne des résultats analytiques relatifs à deux préparations du bromure $\text{Br}_{3,8}$ conduit aux rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,125 \pm 0,002$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,77 \pm 0,3$ ce qui cadre plutôt avec la formule $\text{MgBr}_2, 7\text{Mg}(\text{OH})_2, 8 \text{ à } 10\text{H}_2\text{O}$.

Les moyennes de cinq analyses du composé $\text{Br}_{3,8}$ donnent les rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,247 \pm 0,009$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,71 \pm 0,08$ qui correspondraient à la valeur théorique de la formule $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et la moyenne de trois préparations du composé de spectre $\text{Br}_{3/13,24}$ conduit aux rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,187 \pm 0,002$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,19 \pm 0,03$ ce qui pourrait se traduire par la formule $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 21 \text{ à } 22\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 25° (tableau II). — La durée des essais a varié de 1 jour à 1 an. Les précipités ont été analysés au bout de 5, 15 jours, 1, 2, 6 et 12 mois. La magnésie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et trois bromures basiques de spectres $\text{Br}_{5,8}$, $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3/13,24}$ ont été décelés.

a) *Essais effectués en partant de solutions saturées de MgO .* — Les sels précipitent lentement, les premières traces de précipité apparaissent au cours des premiers jours, il y a prise en masse au bout de 5 jours pour le sel $\text{Br}_{3,8}$ (analogue en cela au chlorure $\text{Cl}_{3,8}$ constituant des ciments magnésiens).

L'équilibre semble établi au bout de 5 jours pour le sel de spectres $\text{Br}_{3,8}$. Le composé $\text{Br}_{5,8}$ paraît être en état de faux équilibre, celui-ci se maintenant de 1 mois à un 1 an selon la concentration.

Au bout de 1 mois les zones de formation sont les suivantes : la magnésie hydratée se forme dans les solutions de concentration inférieure à 1,61 mol/1 000 g, le sel de spectre $\text{Br}_{5,8}$ dans les solutions titrant de 1,66 à 1,91, le sel $\text{Br}_{3,8}$ précipite dans les solution de concen-

tration comprise entre 2,10 et 2,48 mol/1 000 g, un bromure de spectre $\text{Br}_{3,13,24}$ est obtenu en milieu plus concentré.

Le composé de spectre $\text{Br}_{3,8}$ se montre stable pendant 1 an dans les solutions titrant 1,67 mol/1 000 g, en milieu plus concentré il se transforme en un sel de spectre $\text{Br}_{3,8}$, d'autant plus rapidement que la concentration en bromure est élevée, au bout de 24 mois par exemple dans les solutions titrant 1,88 mol/1 000 g. Cette transformation de $\text{Br}_{3,8}$ en sel de spectre $\text{Br}_{3,8}$ est analogue à celle du chlorure $\text{Cl}_{5,8}$ en $\text{Cl}_{3,8}$.

La valeur moyenne du rapport $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$ de 15 analyses des résidus de spectre $\text{Br}_{3,8}$ est voisine de 0,130, celle du rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ voisine de 2,05. Elles sont différentes des valeurs théoriques attendues, plus proches des rapports correspondant à la formule $\text{MgBr}_2, 7\text{Mg}(\text{OH})_2, 8 \text{ à } 10\text{H}_2\text{O}$.

La moyenne des analyses de 24 préparations relatives au bromure $\text{Br}_{3,8}$ donne des rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,219 \pm 0,018$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,4 \pm 0,2$ s'écartant des valeurs espérées et trouvées à 0°.

La moyenne de 12 analyses du sel $\text{Br}_{3,13,24}$ conduit aux rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,187 \pm 0,004$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,04 \pm 0,14$ ce qui correspondrait à la formule $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 20 \text{ à } 24\text{H}_2\text{O}$.

b) *Préparations effectuées en ajoutant de la magnésie à 25° aux solutions de bromure sans dissolution préalable.* — La durée des essais a varié de 1 à 4 jours. Les résultats sont semblables à ceux qui ont été obtenus à partir des préparations limpides. Nous avons observé la formation du sel $\text{Br}_{3,8}$ dans les solutions diluées (1,97 mol/1 000 g), du bromure $\text{Br}_{3,8}$ dans les solutions de concentration supérieure à 1,97 mol/1 000 g et du composé $\text{Br}_{3,13,24}$ en milieu concentré. Toutefois la formation de ces composés est plus rapide qu'à partir de solutions limpides de MgO dans le bromure. La transformation de MgO a lieu à partir du premier jour.

Comme nous l'avons fait remarquer avant de décrire les premiers essais, les valeurs trouvées pour les sels $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3,8}$ ne correspondaient pas toujours aux valeurs théoriques prévues par les analogies de formation, de transformation, de spectres de rayons X, nous avons alors pensé que ces composés pouvaient être plus vulnérables à l'alcool absolu que les chlorures ⁽¹⁾, ce qui a été vérifié, par emploi de la méthode des restes, pour déterminer les formules des bromures $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3,8}$.

(¹) Divers autres facteurs ont été sans influence sur la composition chimique du sel $\text{Br}_{3,8}$, à savoir : alcalinité initiale, température de calcination de la magnésie (400° et 700°), température d'attaque de la magnésie par les solutions de bromure (25°, 120° à 130°).

II. MÉTHODE DES RESTES. — Les préparations ont été effectuées suivant le mode habituel : la solution saturée de magnésie à l'ébullition a été filtrée, les solutions limpides de concentration comprise entre 0,74 et 2,69 mol/1 000 g ont été maintenues à 25°. Cette zone de concentration a englobé la formation des composés de spectres $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Br}_{5,8}$, $\text{Br}_{3,8}$ et $\text{Br}_{3,13,24}$. La durée des essais a été fixée à 10 jours, car le sel basique de spectre $\text{Br}_{5,8}$ précipite en trop faible quantité pour des durées plus courtes, sa transformation en sel de spectre $\text{Br}_{3,8}$ réduit sa zone de formation pour des durées plus longues.

Des prélèvements de liqueur mère et de trois mélanges en proportions variables de précipité et de liqueur mère ont été analysés. Les résultats analytiques exprimés en poids pour 100 g de MgBr_2 , MgO et H_2O , groupés ci-après, sont portés sur le diagramme triangulaire (p. 385), ils se répartissent sur trois faisceaux de droites dont les points de rencontre donnent la composition des phases solides. Celle-ci et les

rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ correspondants sont les suivants :

	MgBr_2	MgO	H_2O	$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	—	—	—	—	—
$\text{Br}_{5,8}$	0,00	69,0	31,0	0,00	1,00
$\text{Br}_{3,8}$	29,7	32,5	62,2	0,166	2,16
$\text{Br}_{3,8}$	35,6	24,0	60,6	0,250	2,75

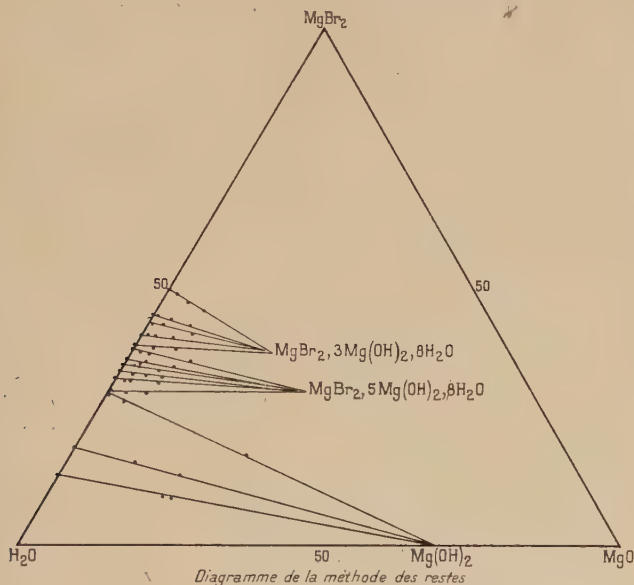
les formules des composés de spectres $\text{Br}_{5,8}$ et $\text{Br}_{3,8}$ peuvent donc s'écrire MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

La zone de formation de la magnésie s'étend de la concentration 1,62 mol/1 000 g jusqu'aux plus fortes dilutions, celle du bromure MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ de 1,62 à 2,06 mol/1 000 g, celle du bromure MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ de 2,13 à 2,69 mol/1 000 g. Remarquons que le sel de spectre $\text{Br}_{5,8}$ a bien la composition attendue d'après son isomorphisme avec $\text{Cl}_{5,8}$. Au cours des premiers essais il était donc altéré par lavage à l'alcool absolu, les divers résidus obtenus dans des conditions très différentes ayant une composition fixe (p. 382, 383) peuvent être considérés comme constitués par un composé défini de formule MgBr_2 , $7\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8 à $10\text{H}_2\text{O}$, ayant conservé le même spectre que MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

Le composé de spectre $\text{Br}_{3,13,24}$ trouvé au cours des premiers essais a disparu, sa zone de formation qui s'étendait de 2,5 mol/1 000 g à la saturation a fait place à celle de $\text{Br}_{3,8}$. Ceci ne peut s'expliquer que par la transformation sous l'influence de l'alcool du sel $\text{Br}_{3,8}$ en un composé de spectre $\text{Br}_{3,13,24}$, ce qui sera confirmé ultérieurement (p. 393). Le sel $\text{Br}_{3,8}$ a pu subsister dans les solutions de concentration comprise entre 1,9 et 2,5 mol/1 000 g parce que l'élimination du bromure par l'alcool a été plus rapide dans les solutions moins concentrées. Il est d'ailleurs possible dans les solutions relativement concentrées d'isoler $\text{Br}_{3,8}$ si les lavages ne sont pas prolongés jusqu'à disparition du bro-

mure dans les filtrats, après cinq ou six lavages. Dans ces conditions la moyenne des résultats analytiques de 18 préparations du sel de spectre Br_{3,8} est la suivante :

$$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,246 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,71 \pm 0,09.$$



Méthode des restes (1).

Essai	Liquueur mère				Précipité peu drainé		
	Mg	MgBr ₂	MgO	H ₂ O	MgBr ₂	MgO	H ₂ O
1	2.693	49,90	0 04	50,56	47,90	3,02	49.08
2	2.410	44,20	0,04	55,76	43,95	1,78	54.26
3	2.342	43.00	0 03	50,96	42,54	1,21	56.25
4	2.176	40 00	0,02	59,98	38,58	2.39	58.03
5	2.120	38,75	0,01	61,24	38,48	4,00	57.55
6	2.082	37 81	0,01	62.08	37,73	2,39	59.88
7	1,943	35.53	0,05	64.41	33.89	9.92	56.18
8	1.916	34 98	0,07	64 95	34.41	3,31	62 28
9	1,834	33 05	0,06	66.35	33.54	2,35	64.51
10	1,751	31.88	0,08	68.03	31 67	1.60	66.73
11	1,720	29,70	0 02	68,21	29.70	2,40	65.73
12	1.627	28,70	0,05	70,25	28,04	1.06	60.24
13	1.593	29,20	0,02	70,77	28.00	2,01	69 95
14	1.010	18 57	0,04	81.39	15.41	12,20	72.39
15	0 733	15,50	0,07	86,43	9.41	20,09	70.50

Méthode des restes (2).

Essai	Précipité drainé			Précipité très drainé			Spectres de rayons X
	MgBr ₂	MgO	H ₂ O	MgBr ₂	MgO	H ₂ O	
1	46,72	5,23	48,05	45,24	8,22	46,54	Br _{3,8}
2	43,61	2,37	54,02	43,75	4,43	51,82	Br _{3,8}
3	42,49	3,02	54,49	41,51	8,95	49,54	Br _{3,8}
4	39,99	2,51	57,50	38,48	6,41	54,11	Br _{2,8}
5	38,05	4,95	57,00	37,97	8,03	54,05	Br _{3,8}
6	37,74	2,01	60,25	35,51	11,80	52,65	Br _{2,8}
7	35,20	3,95	60,76	35,16	3,06	61,78	Br _{2,8}
8	34,58	3,36	62,05	33,67	7,20	59,13	Br _{2,8}
9	32,60	5,51	61,89	32,50	7,71	59,79	Br _{2,8}
10	31,93	2,20	65,87	30,57	12,90	59,84	Br _{2,8}
11	28,04	2,01	65,95	31,46	8,70	59,84	Br _{2,8}
12	30,93	3,00	66,97	29,35	7,68	62,97	Br _{2,8}
13	17,21	28,38	54,41				Mg(OH) ₂
14	13,08	20,43	66,49				Mg(OH) ₂
15	9,40	20,60	70,10				Mg(OH) ₂

Essais à 50° (tableau II). — La durée des essais a été comprise entre 1 jour et 1 an. De même qu'à 0° et 25° nous avons pu isoler : la magnésie hydratée, les sels MgBr₂, 5Mg(OH)₂, 8H₂O et MgBr₂, 3Mg(OH)₂, 8H₂O. L'hydroxyde de magnésium se forme dans les solutions titrant moins de 1,66 mol/1 000 g, le sel MgBr₂, 5Mg(OH)₂, 8H₂O précipite dans les solutions de concentration comprise entre 1,7 et 2,0 mol/1 000 g, le bromure MgBr₂, 3Mg(OH)₂, 8H₂O apparaît dans les solutions de concentration comprise entre 2,2 et 2,6 mol/1 000 g.

La moyenne des rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$ relatifs aux sels à 3 et 5 Mg(OH)₂ lavés à l'alcool est égale à 0,123 et 0,231 respectivement, ces écarts avec les valeurs théoriques ont été précédemment expliqués (p. 384).

Essais à 75° (tableau II). — La durée des essais a été fixée à 2 mois. Nous avons trouvé comme phases solides : la magnésie hydratée, un sel de spectre nouveau Br_{3,5} et le bromure MgBr₂, 3Mg(OH)₂, 8H₂O. La zone de formation de la magnésie hydratée s'est étendue jusqu'à 2,1 mol/1 000 g au lieu de 1,65 à 50°. Le sel MgBr₂, 5Mg(OH)₂, 8H₂O ne se forme plus, il fait place au bromure de spectre Br_{3,5} qui apparaît aux concentrations comprises entre 2,1 et 2,55 mol/1 000 g, la zone de formation de MgBr₂, 3Mg(OH)₂, 8H₂O, plus réduite qu'à 0°, 25° et 50° a pour limites 2,55 et 3,09 mol/1 000 g.

En milieu concentré des essais d'une durée inférieure à 2 mois conduisent également au sel Br_{3,8}.

Les résultats analytiques correspondant au composé Br_{3,8} donnent en

moyenne les rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,226$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,46$ différents des valeurs théoriques 0,250 et 2,75 ce qui s'explique encore par l'altération de $\text{Br}_{3,8}$ par lavage à l'alcool, le sel de spectre $\text{Br}_{9,5}$ présente un diagramme caractéristique analogue à celui du chlorure correspondant, les résultats analytiques de deux préparations desséchées à l'air à poids constant donnent les rapports :

$$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,099 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,43$$

ce qui permet d'écrire la formule $\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 100° (tableau II). — Les sels à 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'apparaissent plus à 100°, la magnésie hydratée se forme dans les solutions de concentration inférieure à 1,9 mol/1 000 g. Le composé de spectre $\text{Br}_{9,5}$ précipite aux concentrations supérieures, il prend naissance à partir soit des solutions contenant la magnésie en dissolution, soit des mélanges de MgO et de bromure neutre.

A partir des solutions limpides, le sel $\text{Br}_{9,5}$ précipite pendant les premières 24 heures, les essais de 1 jour et de 2 mois conduisent à des résultats analytiques très voisins.

La moyenne des résultats analytiques de 13 préparations est égale à :

$$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,103 \pm 0,001 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 1,41 \pm 0,02,$$

ce qui confirme les résultats obtenus à 75°.

Essais à 125° (tableau II). — La durée des essais a varié de 6 heures à 2 mois. Les solutions dont les points d'ébullition ne dépassent pas 125° ont été placées dans l'obus pendant 6 heures, les autres préparations dans l'étuve à 125°.

Il se forme de la magnésie hydratée, le sel très basique $\text{Br}_{9,5}$ et des composés nouveaux de spectres $\text{Br}_{2,4}$, Br_7 , et Br_9 . La magnésie hydratée apparaît dans les solutions titrant moins de 1,8 mol/1 000 g. Le composé $\text{Br}_{9,5}$ précipite dans les liqueurs de concentration comprise entre 2,2 à 3,3. La zone de formation des composés de spectres $\text{Br}_{2,4}$, Br_7 et Br_9 est comprise entre 3,3 et 3,4 mol/1 000 g. Ces concentrations sont obtenues par le mélange de bromure neutre et de magnésie anhydre et de très faibles quantités d'eau, ces préparations restent à l'état solide ou prennent l'aspect d'une pâte plus ou moins épaisse.

Les composés Br_x et Br_y formés au cours des premières heures de la réaction se transforment en sel de spectre $\text{Br}_{2,4}$ en un temps plus ou moins long suivant la teneur en eau du mélange initial, mais qui ne dépasse pas 8 jours. La durée des essais en vue de définir Br_7 et Br_9 a donc été comprise entre 1 heure et 8 jours. Il semble que le composé Br_9 apparaisse dans les mélanges les plus concentrés.

De manière à essayer d'obtenir une composition fixe pour les sels Br_x et Br_y plusieurs facteurs ont été variés : le temps, la quantité de magnésie du mélange initial a été augmentée jusqu'à 40 fois la valeur habituelle, la magnésie a été calcinée à 400°, 700° et au chalumeau, le mélange bromure-magnésie a été finement pulvérisé au-dessus d'une source de chaleur pour éviter l'hydratation du bromure à $6\text{H}_2\text{O}$. Malgré la diversité des essais les composés Br_x et Br_y n'ont pu être définis.

Les rapports $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$ varient de 0,119 à 0,154 pour Br_x ; de 0,140 à 0,180 pour Br_y et les rapports $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ varient de 1,02 à 1,53 pour Br_x ; de 1,18 à 1,80 pour Br_y .

La moyenne des résultats analytiques de sept préparations relatives au sel $\text{Br}_{2,4}$ formé par transformation en fonction du temps de Br_x et Br_y donne les rapports :

$$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} = 0,323 \pm 0,002 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} = 2,01 \pm 0,03,$$

ce qui permet de lui attribuer la formule $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 150° (tableau II). — Pour les préparations effectuées au sein des solutions dont le point d'ébullition est inférieur à 150°, la durée des essais a été réduite à 6 heures pour éviter l'attaque de l'obus, elle a varié de 1 jour à 1 mois pour les essais relatifs aux concentrations supérieures.

La magnésie hydratée, les sels de spectres Br_x , Br_y et $\text{Br}_{2,4}$ se retrouvent et un composé nouveau $\text{Br}_{2,2}$ a pu être décelé.

La magnésie hydratée se forme dans les solutions plus diluées que 2,2 mol/1 000 g, le sel $\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ précipite dans les solutions de concentration comprise entre 2,51 et 2,95 mol/1 000 g, le sel de spectre Br_x est obtenu dans les essais de courte durée pour les concentrations comprises entre 3,00 et 3,30 mol/1 000 g, le composé de spectre Br_y dans les mélanges bromure-magnésie de concentration supérieure à 3,3. Le sel de spectre $\text{Br}_{2,4}$ se forme pour des durées supérieures à 24 heures, dans les mélanges bromure-magnésie préparés dans la proportion de 20 à 40 g de MgO pour 1 000 g de $\text{MgBr}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et lorsque le mélange est légèrement additionné d'eau (80 cm³ pour 1 000 g de bromure neutre). Le sel nouveau de spectre $\text{Br}_{2,2}$ apparaît aux dépens de Br_x et Br_y , dans les mélanges contenant de plus faibles quantités d'eau, ou moins de magnésie (5 g pour 1 kg de bromure).

Les moyennes des rapports stœchiométriques des divers sels formés sont les suivantes :

	$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$
$\text{Br}_{9,5}$	$0,112 \pm 0,012$	$1,41 \pm 0,05$
Br_x	$0,133 \text{ à } 0,142$	$1,28 \text{ à } 1,33$
Br_y	$0,148 \text{ à } 0,154$	$1,18 \text{ à } 1,23$
$\text{Br}_{2,4}$	$0,324 \pm 0,003$	$1,98 \pm 0,01$
$\text{Br}_{2,2}$	$0,323 \pm 0,002$	$1,42 \pm 0,05$

Les formules des composés de spectre $\text{Br}_{9,5}$, $\text{Br}_{2,4}$ et $\text{Br}_{2,2}$ s'écrivent donc respectivement MgBr_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$, MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Essais à 175° (tableau II). — Les composés obtenus sont les mêmes qu'à 150° : la magnésie hydratée, les sels de spectres $\text{Br}_{9,5}$, Br_x , Br_y , $\text{Br}_{2,4}$ et $\text{Br}_{2,2}$.

La magnésie hydratée se forme dans les solutions de concentration inférieure à 2,4 mol/1 000 g, le sel $\text{Br}_{9,5}$ précipite dans les solutions de teneur en magnésium comprise entre 2,58 et 2,95 mol/1 000 g, le mélange des sels $\text{Br}_{9,5}$ et Br_x , formé dans les solutions de concentration comprise entre 3,0 et 3,1 mol/1 000 g fait place au mélange Br_x et Br_y en milieu plus concentré que 3,1 dans les essais de courte durée. Les sels de spectres $\text{Br}_{2,4}$ et $\text{Br}_{2,2}$ s'obtiennent dans les préparations effectuées sans addition d'eau et d'une durée supérieure à 24 heures.

Les moyennes des rapports analytiques des divers composés définis à 175° sont groupées ci-après :

	$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$
$\text{Br}_{9,5}$	$0,105 \pm 0,005$	$1,38 \pm 0,01$
$\text{Br}_{2,4}$	$0,315 \pm 0,007$	$1,83 \pm 0,01$
$\text{Br}_{2,2}$	$0,315 \pm 0,008$	$1,38 \pm 0,09$

ces résultats confirment ceux qui ont été trouvés aux températures inférieures à 175°.

Ainsi, par action de l'oxyde de magnésium sur les solutions de chlorure et de bromure de magnésium, nous avons vu apparaître successivement les composés dont les formules et les spectres caractéristiques sont les suivants :

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	M
Chlorures	MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{2,2}$
	MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{2,4}$
	MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$	Cl_3
	MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{3,8}$
	MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{5,8}$
	MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_{9,5}$

TABLEAU II. — *Système* $\text{MgBr}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$

Température	Durée	Concentration des solutions en mol de $\text{Mg}/1\ 000\ \text{g}$	Spectres de rayons X	Nombre de préparations	Composition des phases solides	
					$\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$
0°	5 jours à 1 mois	1,6	Mg(OH)_2	2	0,125	1,77
	5 jours à 1 mois	1,7 à 1,9	$\text{Br}_{5,8}$	5	0,247	2,71
	5 jours à 1 mois	2,1 à 2,9	$\text{Br}_{3,8}$	3	0,187	2,19
	1 à 12 mois	2,9	$\text{Br}_{3,13,24}$			
25°	10 jours	1,6	Mg(OH)_2			
	5 jours à 6 mois	1,7 à 1,9	$\text{Br}_{7,8}$	15	0,130	2,05
	5 jours à 12 mois	1,9 à 2,8	$\text{Br}_{3,8}$	24	0,219	2,42
	5 jours à 12 mois	2,7 à 3,0	$\text{Br}_{3,13,24}$	12	0,187	2,04
50°	2 mois	1,6	Mg(OH)_2			
	1 à 2 mois	1,7 à 2,0	$\text{Br}_{7,8}$	2	0,123	1,9
	3 jours à 2 mois	2,1 à 2,8	$\text{Br}_{3,8}$	12	0,231	2,5
	3 jours à 2 mois	2,9	$\text{Br}_{3,13,24}$	2	0,190	2,26
75°	2 mois	2,1	Mg(OH)_2			
	2 mois	2,1 à 2,5	$\text{Br}_{9,5}$	2	0,099	1,43
	3 jours à 2 mois	2,5 à 3,1	$\text{Br}_{3,8}$	5	0,226	2,5
100°	1 mois	1,8	Mg(OH)_2			
	1 mois	1,9 à 3,4	$\text{Br}_{9,5}$	13	0,103	1,41
125°	6 heures	1,8	Mg(OH)_2			
	6 heures	2,2 à 3,3	$\text{Br}_{9,5}$	4	0,101	1,36
	6 heures à 1 jour		Br_x	4	0,119 à 0,154	1,02 à 1,53
	6 heures à 1 jour		Br_y	14	0,140 à 0,180	1,18 à 1,80
	1 à 8 jours		$\text{Br}_{2,4}$	7	0,323	2,01
150°	6 heures	2,2	Mg(OH)_2			
	6 heures	2,5 à 2,9	$\text{Br}_{9,5}$	2	0,112	1,41
	6 heures	3,0 à 3,3	Br_x	4	0,133 à 0,142	1,28 à 1,33
	6 heures		Br_y	3	0,148 à 0,154	1,18 à 1,23
	1 jour à 1 mois		$\text{Br}_{2,4}$	6	0,324	1,98
	1 à 8 jours		$\text{Br}_{2,2}$	5	0,323	1,42
175°	6 heures	2,4	Mg(OH)_2			
	6 heures	2,6 à 2,9	$\text{Br}_{9,5}$	3	0,105	1,38
	6 heures	3,1	$\text{Br}_{9,5} + \text{Br}_x$			
	6 à 14 heures	3,4	$\text{Br}_x + \text{Br}_y$			
	2 à 14 heures		Br_y	3	0,097 à 0,183	1,29 à 1,92
	1 à 4 jours		$\text{Br}_{2,4}$	3	0,315	1,83
	1 à 4 jours		$\text{Br}_{2,2}$	6	0,315	1,38

Bromures	{	$\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{2,2}$
		$\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{2,4}$
		$\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{3,8}$
		$\text{MgBr}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{5,8}$
		$\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_{9,5}$

Les chlorures basiques désignés ci-dessus sont des sels nouveaux à l'exception des composés $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ dont nous avons cependant fixé le degré d'hydratation avec certitude.

Les résultats concernant les chlorures ont d'ailleurs été confirmés par les travaux de Cole, Demediuk et Hueber (31). Ces auteurs ont repris l'étude du système $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ de 0° à 110° , à partir de MgO et de solutions de MgCl_2 plus concentrées que 45 p. 100 et retrouvé les sels basiques : $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ (aux températures inférieures à 100°), $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgCl}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ (aux températures supérieures à 100°).

Évolution des zones de formation en fonction de la température et de la concentration. — 1) CHLORURES BASIQUES. — L'hydroxyde de magnésium se forme dans l'eau et les solutions les plus diluées. Le domaine de la magnésie hydratée plus réduit aux faibles températures de 0 à $1,5$ mol/1 000 g à 25° , de 0 à $2,1$ à 50° s'étend à 75° (2,9), diminue à 150° (2,8) et semble atteindre un maximum à 100° , 125° et 175° (3,2 mol/1 000 g).

$\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ ne se forme qu'à 0° et 25° de $1,6$ à $2,0$ mol/1 000 g.

La zone de formation du sel $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ est aussi étendue à 50° qu'à 25° (2,5 à 4,3), elle est plus réduite à 75° par l'accroissement du domaine de la magnésie hydratée et l'apparition du chlorure basique $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (3,86), le sel à $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne précipite plus à 100° .

Le chlorure très basique $\text{MgCl}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ apparaît à 100° dans une zone assez étroite (3,3 à 3,6), il occupe un plus grand domaine à 125° (3,2 à 3,8), à 150° (2,9 à 3,9) et à 175° (3,2 à 3,9).

$\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ se manifeste de 75° à 150° , il se forme à 100° dans une zone aussi étendue qu'à 75° (3,7 à 4,9). A 125° et 150° il occupe une zone plus réduite (de 3,9 à 4,4) par l'existence de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ (4,4 à 5,0).

$\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ apparaît à 175° dans les solutions concentrées (4,4 mol/1 000 g).

2) BROMURES BASIQUES. — La zone de formation de la magnésie hydratée croît de 0° à 175° , elle s'étend en effet jusqu'à $1,6$ à 0° et 25° , $1,7$ à 50° , $2,1$ à 75° , $1,9$ à 100° , $2,0$ à 125° , $2,2$ à 150° et $2,4$ à 175° .

Le domaine d'existence du sel $\text{MgBr}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est assez étroit, il est limité par la magnésie hydratée en milieu dilué et le composé $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vers les solutions moins diluées, il occupe sensiblement les mêmes zones de concentration à 0° , 25° et 50° , 1,6 à 2,0 mol/1 000 g.

Le bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ apparaît dans une zone assez étendue de 0° à 50° (2,0 à 2,9), plus étroite à 75° (2,6 à 2,9) et disparaît à 100° .

Le sel $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui précipite à 75° dans une zone moyenne (2,0 à 2,5) occupe à 100° toutes les concentrations au-dessus de 1,9, il subsiste jusqu'à 175° , sa zone de formation encore très étendue à 125° (2,2 à 3,3) devient plus limitée à 150° et 175° (2,5 à 2,9).

Le composé $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se forme à 125° dans les solutions concentrées, à 150° et 175° dans les mélanges humides de bromure et de magnésie dont il est impossible de préciser la concentration.

L'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ s'obtient dans les mélanges presque secs de bromure et de magnésie.

3) SI L'ON COMPARE LES ZONES DE FORMATION DES CHLORURES ET DES BROMURES BASIQUES nous constatons que : à 0° et 25° les précipités sont de trois types $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en milieu dilué, $\text{MgX}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en milieu moyennement dilué et $\text{MgX}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en milieu concentré.

Le chlorure à $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite dans une zone plus étendue que le bromure, alors que le chlorure à $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme dans un domaine plus petit que le bromure correspondant. La magnésie subsiste aux mêmes concentrations dans les deux cas (0 à 1,5).

A 50° une différence se marque. le chlorure $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ seul précipite, alors que les bromures à 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ se partagent les zones de concentrations. La magnésie occupe un plus grand domaine pour les chlorures (2,1) que pour les bromures (1,7).

A 75° le chlorure moins basique $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apparaît dans les zones de fortes concentrations et le bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en solution diluée. Les halogénures $\text{MgX}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ subsistent encore.

A 100° seul le bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ précipite à toutes les concentrations, le chlorure correspondant partage l'échelle des concentrations avec le chlorure moins basique $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A 125° les bromures précipitent de la même manière que les chlorures à 100° , le bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en milieu moyennement dilué et $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en solution concentrée.

A 150° il y a analogie de formation des sels basiques dans les deux séries. Toutefois les zones de formation de $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2$ et $4\text{H}_2\text{O}$ sont plus réduites que celles des chlorures.

A 175° si les halogénures à $9\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipitent encore, ainsi que les bromures MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2 et $4\text{H}_2\text{O}$ les chlorures à $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ font place au sel anhydre MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Les composés les plus basiques se forment donc dans les milieux les plus dilués et à plus hautes températures, les moins basiques dans les milieux les plus concentrés.

TABLEAU III

Formation des chlorures et des bromures basiques de magnésium ⁽¹⁾ en fonction des températures et des concentrations en halogénures.

	o à 4,9 mol/1 000				o à 3,4 mol/1 000 g					
0°	M.	.	.	Cl _{5,8}	Cl _{3,8}	M.	.	.	Br _{5,8}	Br _{3,8}
25°	M.	.	.	Cl _{3,8}	Cl _{3,8}	M.	.	.	Br _{5,8}	Br _{3,8}
50°	M.	.	.	Cl _{3,8}	Cl _{3,8}	M.	.	.	Br _{5,8}	Br _{3,8}
75°	M.	.	.	Cl _{3,8}	Cl _{2,4}	M.	.	.	Br _{9,5}	Br _{3,8}
100°	M.	.	.	Cl _{9,5}	Cl _{2,4}	M.	.	.	Br _{9,5}	Br _{9,5}
125°	M.	.	.	Cl _{9,5}	Cl _{2,0} , Cl _{2,2}	M.	.	.	Br _{9,5}	{ Br ₁ Br _y Br _{2,4}
150°	M.	.	.	Cl _{9,5}	Cl _{2,4} Cl _{2,2}	M.	.	.	Br _{9,5}	{ Br ₁ Br _y Br _{2,4} Br _{2,2}
175°	M.	.	.	Cl _{9,5}	Cl ₃	M.	.	.	Br _{9,5}	{ Br ₁ Br _y Br _{2,4} Br _{2,2}

Propriétés des chlorures et bromures basiques de magnésium.

1) **Solubilité.** — A l'équilibre les halogénures basiques sont peu solubles dans leurs liqueurs mères. La solubilité moyenne est de l'ordre de 0,03 mol de MgO pour 1 000 g de solution.

Les faibles valeurs des solubilités ne permettent d'ailleurs pas de les donner avec précision.

Nous avons fréquemment utilisé des solutions instables de magnésie dans les halogénures de magnésium dont la teneur en MgO variait avec la concentration en halogénure, ainsi elle a été de l'ordre de 0,5 mol de MgO pour 1 000 g dans les solutions de concentration en bromure égale à 3,3 et 0,05 dans les solutions diluées (1,8 mol/1 000 g) et de l'ordre de 0,15 mol de MgO dans les solutions de concentration en chlorure égale à 3,6 mol/1 000 g.

(¹) Les composés sont désignés par leurs spectres de rayons X (voir p. 389 et 390).

2) *Stabilité à l'eau et à l'alcool.* — ACTION DE L'EAU. — L'eau transforme rapidement tous les chlorures et bromures basiques de magnésium en magnésie hydratée et halogénures solubles.

ACTION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE ABSOLU ET HYDRATÉ. — Elle a été étudiée à la température ordinaire en mettant en présence 1 g de sel basique et 100 cm³ d'alcool de titre variable (50° à 100°). L'évolution a été suivie aux rayons X en fonction du temps.

a) *Action sur les chlorures basiques.* — Tous les chlorures basiques de magnésium sont stables dans l'alcool absolu, tout au moins pendant une durée de 1 mois. Le chlorure MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ a été décomposé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en 1 jour dans l'alcool à 70°, 2 jours dans l'alcool à 80°, 3 jours dans l'alcool à 90°.

Le sel MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ a été transformé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en 1 jour dans l'alcool à 60°, 70°, 80°, 2 jours dans l'alcool à 90°.

Le composé MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ offre une plus grande stabilité, il a conservé le même diagramme après un séjour de 2 mois dans l'alcool à 85°, les raies de la magnésie hydratée apparues dans le diagramme d'un essai de 5 jours dans l'alcool à 80° ne se sont accentuées que dans le diagramme obtenu au bout de 1 mois et demi. Il s'est transformé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ au bout de 1, 2, 3, 5 et 8 jours respectivement dans l'alcool à 40°, 50°, 60°, 70° et 75°.

Le chlorure MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ moins stable que le sel MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ est décomposé en 1 jour dans l'alcool à 90°, par contre le chlorure MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ très stable a conservé le même diagramme après un séjour de 3 mois dans l'alcool à 60°.

b) *Action sur les bromures basiques.* — Les bromures basiques paraissent stables dans l'alcool absolu au moins pendant une durée de 1 mois, sauf les bromures MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$. Les alcools de titre compris entre 60° et 90° les décomposent tous en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et bromures solubles. Le bromure MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ a été décomposé en 1 jour dans l'alcool à 70° et 80°, 3 jours dans l'alcool à 90°, l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ a été transformé en 1 jour dans l'alcool à 70° et 80°, 5 jours dans l'alcool à 90°.

Le sel MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ a été décomposé en 12 heures dans l'alcool à 80°, 2 jours dans l'alcool à 90°.

Le composé très basique MgBr_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$, comme le chlorure correspondant a conservé le même diagramme après un séjour de 3 mois dans l'alcool à 60°.

Action de l'alcool absolu sur les sels MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ et MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$. — Elle a été étudiée systématiquement en fonction du temps pour le bromure à $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, en mettant en contact de 1 à 40 g de sel et 1 litre d'alcool éthylique absolu.

Le sel initial se transforme assez rapidement, l'examen des diagram-

mes de rayons X a montré que le composé obtenu au bout de 3 heures est un mélange du sel initial $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et du sel obtenu par décomposition complète, la transformation est totale au bout de 12 heures dans les préparations contenant 1 g de composé par litre d'alcool, au bout de 2 jours dans les préparations contenant 40 g par litre. Le spectre de rayons X des résidus $\text{Br}_{3,13,24}$ est nettement différent du spectre $\text{Br}_{3,8}$.

La décomposition du sel $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ par l'alcool absolu tend vers une limite. En effet la moyenne des résultats analytiques relatifs à 14 préparations effectuées à 25° du bromure de spectre $\text{Br}_{3,13,24}$ est égale à :

$$0,188 \pm 0,003 \text{ pour } \frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} \quad \text{et} \quad 2,2 \pm 0,2 \text{ pour } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} .$$

La moyenne des valeurs analytiques de huit essais effectués à 50° est égale à :

$$0,188 \pm 0,001 \text{ pour } \frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} \quad \text{et} \quad 2,22 \pm 0,07 \text{ pour } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} .$$

Par ailleurs, la moyenne des résultats analytiques de 17 essais figurant dans le tableau II, obtenus par lavage du sel $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à élimination du bromure dans les filtrats de lavage a été de :

$$0,187 \pm 0,003 \text{ pour } \frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}} \quad \text{et} \quad 2,2 \pm 0,2 \text{ pour } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}} .$$

La formule du sel de spectre $\text{Br}_{3,13,24}$ peut donc s'écrire $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 21 \text{ à } 24\text{H}_2\text{O}$. Les dessiccations conduites à 25° , 50° et 75° ont montré que le degré d'hydratation pouvait être fixé à 24 molécules.

Le sel $\text{MgBr}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ s'est altéré dès le premier contact avec l'alcool absolu, sa composition chimique change et tend vers une limite lorsqu'il est lavé à mort, toutefois son spectre de rayons X est demeuré stable.

La moyenne des résultats analytiques relatifs à neuf résidus de lavage du sel $\text{Br}_{3,8}$ a donné un rapport $\frac{\text{Br}_2}{\text{Mg}}$ égal à $0,126 \pm 0,002$ et un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg}}$ égal à $2,09 \pm 0,04$, ce qui correspondrait à la formule $\text{MgBr}_2, 7\text{Mg}(\text{OH})_2, 10\text{H}_2\text{O}$.

Ainsi les chlorures et bromures basiques sont généralement stables dans l'alcool absolu, détruits par l'eau pure et l'eau contenue en dissolution dans l'alcool. Ils se transforment en $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Seuls les bromures à 5 et $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont attaqués par l'alcool absolu

avec formation de deux sels basiques qui semblent définis et correspondent aux formules $\text{MgBr}_2, 7\text{Mg}(\text{OH})_2, 10\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 24\text{H}_2\text{O}$.

Les sels les plus stables vis-à-vis de l'alcool hydraté sont les composés les plus basiques, chlorure et bromure du type $\text{MgX}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ qui conservent le même diagramme après un séjour de 3 mois dans l'alcool à 60°. viennent ensuite les sels les moins hydratés $\text{MgX}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2$ et $4\text{H}_2\text{O}$.

Le chlorure $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ présente également une grande stabilité dans l'alcool absolu alors que le bromure correspondant s'altère rapidement.

Les halogénures à $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont les plus fragiles dans l'alcool, ce qui peut être lié à leur instabilité relative en fonction du temps.

3) *Stabilité à l'air.* — Tous les chlorures et bromures basiques de magnésium lavés à l'alcool absolu ont été desséchés à l'air à poids constant en moins de 1 jour, sauf les composés $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ qui sont hygroscopiques et ont été desséchés sous anhydride phosphorique en 1 jour.

Un séjour prolongé à l'air altère tous les composés, sauf les chlorure et bromure à $9\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui conservent le même diagramme après un séjour à l'air de 1 année.

Les halogénures $\text{MgX}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ exposés à l'air quelques semaines présentent les diagrammes des sels $\text{MgX}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

Il a été établi précédemment que les chlorures à 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ se transforment à l'air, en donnant le chlorocarbonate basique $\text{MgCl}_2, 2\text{MgCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (23).

Les bromures $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ se carbonatent à l'air en quelques mois.

Propriétés physiques. — Les halogénures basiques de magnésium sont des sels blancs d'aspect granuleux ($\text{Cl}_{2,4}$, $\text{Cl}_{2,2}$, $\text{Cl}_{3,8}$, $\text{Cl}_{5,8}$, $\text{Br}_{2,2}$, $\text{Br}_{2,4}$, $\text{Br}_{3,8}$), cotonneux ($\text{Cl}_{9,5}$, $\text{Br}_{9,5}$) ou pulvérulent (Cl_3).

1) ASPECT AU MICROSCOPE. — L'aspect microscopique des composés est représenté dans les planches A et B.

Les formes observées peuvent être groupées en quatre familles :

a) de longues aiguilles visibles au grossissement 450 pour les chlorures $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2$ et $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{MgCl}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 24\text{H}_2\text{O}$;

b) des aiguilles plus courtes rectilignes visibles au grossissement 450 pour les bromures $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2$ et $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgBr}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$, Br_x ;

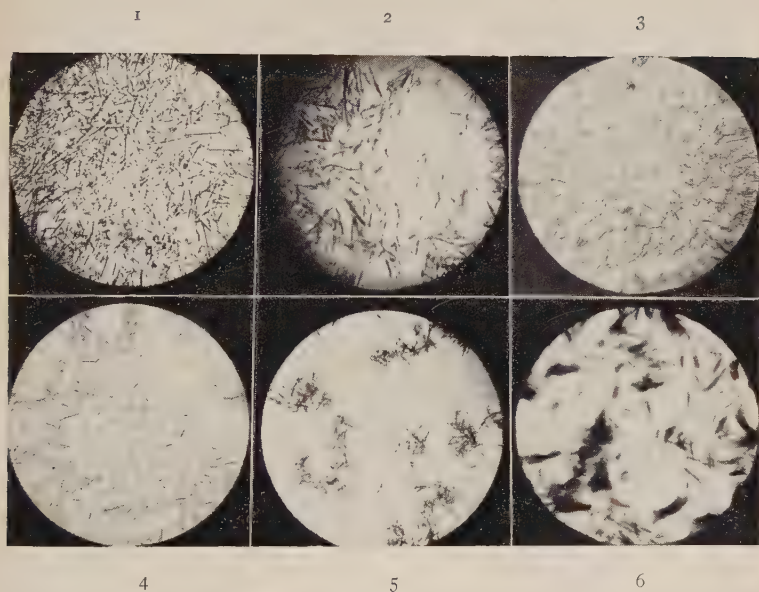


PLANCHE A

1) MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.

2) MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$.

3) MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$.

4) MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

5) MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

6) MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$.

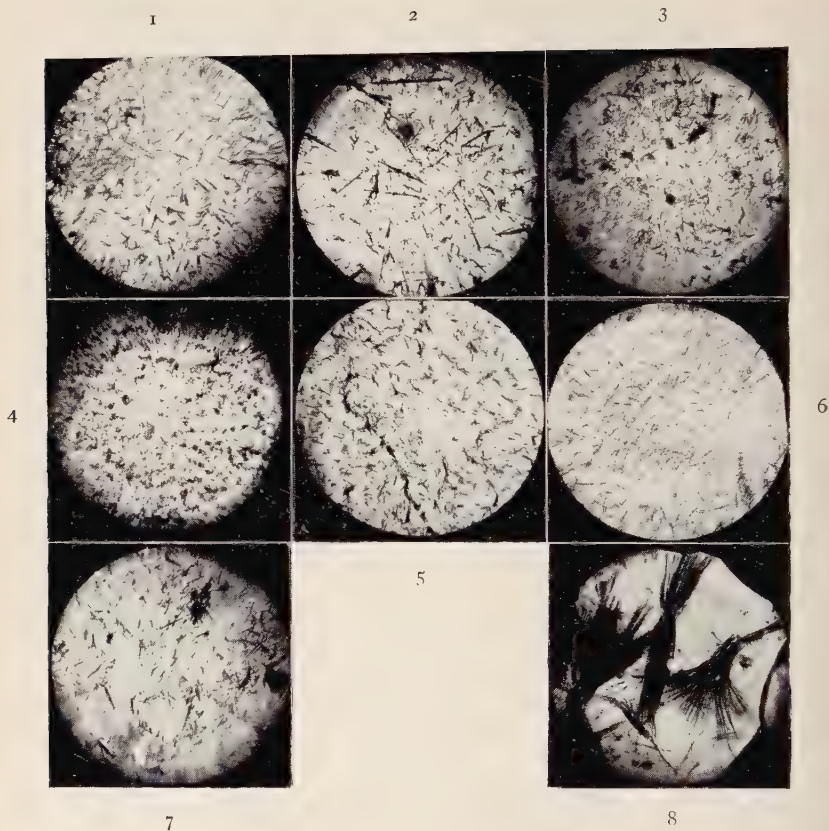


PLANCHE B

- 1) $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) $\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Br_x .
- 4) Br_y .

- 5) $\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$.
- 6) $3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 24\text{H}_2\text{O}$.
- 7) $\text{MgBr}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$.
- 8) $\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$.

c) de fines aiguilles formées en houppes visibles au grossissement 100 pour le sel $\text{MgCl}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$;

d) des aiguilles fines et souples groupées en faisceaux ou en gerbes caractérisent les chlorure et bromure très basiques $\text{MgCl}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$ (grossissement 100).

2) SPECTRES DE RAYONS X. — La méthode des poudres a permis d'obtenir les diagrammes des sels au moyen du monochromateur Guinier. Le composé serré entre deux pastilles de cellophane ou d'aluminium de 1/100 de millimètre d'épaisseur a été exposé aux rayons X de longueur d'onde 1,540 (rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre) 1 à 2 heures sous une tension de 40 kW et un débit de 4,5 mA.

La lecture des diagrammes a permis de calculer les distances réticulaires exprimées en angströms, les intensités relatives sont représentées par les notations suivantes : FF, F, m, f, ff, fff désignant respectivement des intensités très fortes, fortes, moyennes, faibles, très faibles, extrêmement faibles.

Ces données sont groupées dans les tableaux IV et V et les spectres de rayons X sont reproduits planches I et II.

Les valeurs des distances réticulaires des chlorures basiques concordent sensiblement avec celles données précédemment (24), (25), (26) qui avaient été déterminées à l'aide d'une chambre Unicam de plus grand diamètre (19 cm), toutefois quelques raies nouvelles apparaissent. Le monochromateur Guinier convient mieux dans cette étude car il permet d'obtenir des raies plus fines et plus nombreuses, en particulier celles du centre qui ne pouvaient pas apparaître dans les diagrammes de la chambre Unicam.

Ces distances réticulaires sont très voisines de celles qui ont été données par Cole, Demediuk et Hueber (31) sauf en ce qui concerne le chlorure $\text{MgCl}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Ces savants ont d'ailleurs isolé les phases solides en les soumettant après filtration entre des papiers-filtres à des pressions de 24 ton/in², les sels basiques pouvaient retenir dans ces conditions du chlorure et de l'eau par adsorption alors que nous avons opéré sur des composés isolés par filtration, lavage à l'alcool absolu et dessiccation appropriée. Les diagrammes de rayons X de nombreux échantillons de chaque sel obtenus dans des conditions variées étaient rigoureusement identiques.

Nous avons calculé les distances réticulaires d'après les spectres de composés analysés et correspondant aux formules théoriques.

Par ailleurs, les distances réticulaires relatives aux composés $\text{Cl}_{3,8}$, $\text{Br}_{3,8}$, $\text{Cl}_{5,8}$ et $\text{Cl}_{9,5}$ sont à peu près identiques à celles données par M. de Wolff pour des échantillons que nous lui avons fournis (28), (34).

TABLEAU IV

Distances réticulaires en angströms et intensités relatives des chlorures et bromures basiques de magnésium.

Chlorure $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Cl}_{2,2}$, planche I.				
8,27 f	3,16 ff	2,14 f	1,62 ff	1,39 fff
7,78 f	2,94 F	2,09 fff	1,60 F	1,34 fff
5,74 f	2,74 f	2,05 fff	1,57 ff	1,30 fff
5,54 m	2,49 F	2,02 fff	1,54 ff	1,28 fff
4,08 ff	2,46 f	1,96 ff	1,51 f	1,25 fff
3,66 f	2,28 f	1,91 fff	1,50 f	1,21 fff
3,55 f	2,23 f	1,80 fff	1,48 ff	
3,43 fff	2,18 fff	1,73 f	1,46 fff	
Chlorure $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Cl}_{2,4}$, planche I.				
10,42 m	3,70 fff	2,71 m	1,85 fff	1,39 fff
8,26 f	3,57 fff	2,60 m	1,78 f	1,37 fff
7,50 f	3,40 ff	2,53 fff	1,75 fff	1,35 fff
7,30 fff	3,28 ff	2,42 F	1,69 fff	1,29 fff
6,02 fff	3,10 fff	2,25 f	1,58 m	1,25 fff
5,58 m	3,06 fff	2,22 ff	1,56 fff	1,21 fff
4,76 fff	3,00 fff	1,96 fff	1,52 fff	1,16 fff
4,08 fff	2,94 F	1,94 fff	1,49 fff	
3,89 m	2,76 fff	1,88 fff	1,45 fff	
Chlorure $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$, spectre Cl_3 , planche I.				
5,79 F	2,69 f	1,78 ff	1,50 f	1,28 f
5,00 f	2,47 f	1,76 ff	1,48 ff	1,26 ff
4,48 f	2,37 f	1,74 f	1,47 f	1,24 f
4,03 m	2,27 FF	1,69 F	1,45 ff	1,22 ff
3,62 ff	2,20 f	1,61 m	1,42 ff	1,21 f
3,36 f	2,12 f	1,59 ff	1,37 ff	1,18 ff
3,18 f	2,06 f	1,56 f	1,36 f	1,13 ff
2,80 F	2,01 f	1,55 f	1,34 f	1,11 ff
2,74 m	1,82 m	1,52 ff	1,30 f	
Chlorure $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Cl}_{3,8}$, planche I.				
8,23 F	3,46 ff	2,61 m	2,06 f	1,64 ff
7,22 f	3,27 f	2,53 m	1,98 f	1,59 ff
6,04 m	3,07 m	2,45 F	1,96 f	1,56 m
4,31 f	2,92 f	2,41 m	1,91 ff	1,49 f
4,09 F	2,90 ff	2,26 m	1,86 f	1,42 f
3,89 FF	2,89 ff	2,17 ff	1,84 f	1,37 ff
3,58 m	2,72 F	2,13 f	1,75 ff	1,35 ff



PLANCHE I

MgO.
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 $\text{Cl}_{2,2}$ MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Cl}_{2,4}$ MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Cl}_{3,8}$ MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.
 Cl_3 MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 $\text{Cl}_{5,8}$ MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Cl}_{9,5}$ MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$.



PLANCHE II

$\text{Br}_{2,2}$	$\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}.$
$\text{Br}_{2,4}$	$\text{MgBr}_2, 2\text{Mg}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}.$
$\text{Br}_{3,8}$	$\text{MgBr}_2, 3\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}.$
$\text{Br}_{1,13,24}$	$3\text{MgBr}_2, 13\text{Mg}(\text{OH})_2, 24\text{H}_2\text{O}.$
$\text{Br}_{5,8}$	$\text{MgBr}_2, 5\text{Mg}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}.$
Br_x	X.
Br_y	Y.
$\text{Br}_{9,5}$	$\text{MgBr}_2, 9\text{Mg}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}.$

TABLEAU IV (suite)

 Chlorure MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Cl}_{5,8}$, planche I.

7,56 FF	2,90 m	2,25 f	1,70 f	1,46 ff
4,40 ff	2,72 m	2,18 ff	1,63 f	1,44 f
4,14 FF	2,63 F	1,96 F	1,59 f	1,35 ff
3,28 f	2,55 f	1,91 f	1,57 m	1,34 ff
3,15 f	2,42 F	1,83 f	1,53 m	1,31 f
2,97 m	2,38 F	1,77 f	1,51 f	

 Chlorure MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Cl}_{9,5}$ planche I.

11,15 m	3,64 f	2,40 F	1,72 fff	1,51 ff
7,99 F	3,07 ff	2,26 m	1,70 fff	1,48 fff
7,31 F	2,76 fff	2,14 f	1,68 fff	1,45 f
5,87 ff	2,63 m	2,04 f	1,58 f	
4,12 f	2,53 f	1,97 fff	1,55 m	
4,04 f	2,43 ff	1,85 fff	1,52 fff	

TABLEAU V

 Bromure MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Br}_{2,2}$, planche II.

8,42 ff	3,56 f	2,66 f	2,15 fff	
5,73 m	3,20 f	2,64 ff	2,10 fff	1,62 m
4,49 fff	3 00 F	2,53 FF	1,99 f	1,55 fff
4,02 ff	2,90 F	2,30 ff	1,83 fff	1,48 fff
3,71 m	2,79 ff	2,20 fff	1,76 ff	

 Bromure MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Br}_{2,4}$, planche II.

10,5 f	3,42 F	2,94 FF	2,54 f	2 24 f
5,70 F	3,39 m	2,83 F	2,49 FF	1,97 m
3,96 FF	3,10 f	2,74 f	2,36 ff	1,92 f
3,49 f	2,99 f	2,62 F	2,27 m	

 Bromure MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$, spectre $\text{Br}_{3,8}$, planche II.

8,49 f	3,37 f	2,56 m	2,02 fff	1,64 f
7,22 m	3,31 f	2,51 F	1,98 m	1,61 f
6,12 fff	3,09 m	2,47 fff	1,92 m	1,56 m
5,61 f	2,98 f	2,42 f	1,88 ff	1,53 ff
5,27 fff	2,92 ff	2,39 f	1,84 f	1,51 m
4,98 f	2,89 f	2,27 f	1,78 ff	1,48 fff
4,28 f	2,88 f	2,18 ff	1,77 ff	1,47 fff
4,22 F	2,80 F	2,13 m	1,73 ff	1,43 fff
3,98 FF	2,75 ff	2,10 fff	1,70 ff	1,40 ff
3,58 m	2,65 ff	2,06 ff	1,67 f	1,38 fff
3,47 f	2,61 m	2,03 f	1,65 f	1,35 ff

TABLEAU V (suite)

Bromure 3MgBr_2 , 13Mg(OH)_2 , $24\text{H}_2\text{O}$, spectre Br_{21324} planche II.				
7.04 f	3.51 f	2.73 m	2.25 f	1.74 fff
6.23 m	3.37 ff	2.63 m	2.07 fff	1.71 fff
4.14 FF	3.30 ff	2.56 fff	1.99 ff	1.68 fff
4.00 f	3.18 ff	2.49 fff	1.95 F	1.57 m
3.78 f	3.05 ff	2.43 FF	1.89 ff	1.55 fff
3.63 m	2.89 f	2.34 fff	1.85 fff	1.52 f
Bromure X, spectre Br_7 , planche II.				
8.25 F	3.80 fff	2.67 ff	2.36 F	1.54 m
4.39 f	3.68 fff	2.63 fff	2.01 f	
4.15 FF	2.75 ff	2.46 f	1.71 f	
Bromure Y, spectre Br_7 , planche II.				
8.21 f	3.94 f	3.12 FF	2.28 m	1.55 m
5.12 f	3.83 f	2.74 f	2.24 m	
4.54 ff	3.56 f	2.68 fff	2.09 fff	
4.21 FF	3.24 fff	2.42 m	1.91 fff	
Bromure MgBr_2 , 5Mg(OH)_2 , $8\text{H}_2\text{O}$, spectre Br_{58} , planche II.				
9.33 f	3.87 m			2.00 f
8.46 F	3.63 fff	2.82 f	2.33 ff	1.94 fff
7.78 ff	3.17 f	2.66 m	2.20 fff	1.78 fff
4.29 FF	3.07 fff	2.43 m	2.09 fff	1.57 f
4.02 fff	2.95 m	2.39 ff	2.02 fff	1.54 ff
Bromure MgBr_2 , 9Mg(OH)_2 , $5\text{H}_2\text{O}$, spectre Br_{95} , planche II.				
7.97 m	3.08 f	2.26 F	1.53 m	1.28 ff
7.37 f	2.79 ff	2.15 f	1.49 fff	1.26 fff
5.83 ff	2.65 f	1.98 m	1.45 fff	
4.08 FF	2.61 fff	1.71 f	1.43 fff	
3.67 m	2.52 fff	1.58 f	1.36 fff	
3.47 ff	2.40 F	1.56 ff	1.33 ff	

3) DÉTERMINATION DES DENSITÉS. — La densité de chaque sel basique a été déterminée à 25° suivant la méthode décrite p. 375 sur des échantillons dont la pureté a été vérifiée par analyses physique et chimique.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Composés			Densités
MgCl ₂	2Mg(OH) ₂	2H ₂ O	2,012
MgCl ₂	2Mg(OH) ₂	4H ₂ O	1,803
MgCl ₂	3Mg(OH) ₂		2,259
MgCl ₂	3Mg(OH) ₂	8H ₂ O	1,852
MgCl ₂	5Mg(OH) ₂	8H ₂ O	1,885
MgCl ₂	9Mg(OH) ₂	5H ₂ O	2,011
MgBr ₂	2Mg(OH) ₂	2H ₂ O	2,537
MgBr ₂	2Mg(OH) ₂	4H ₂ O	2,338
MgBr ₂	3Mg(OH) ₂	8H ₂ O	2,125
3MgBr ₂	13Mg(OH) ₂	24H ₂ O	2,006
MgBr ₂	7Mg(OH) ₂	10H ₂ O	2,072
MgBr ₂	9Mg(OH) ₂	5H ₂ O	2,242

d) ISOMORPHISME. — Les chlorures et bromures basiques de magnésium de formules correspondantes présentent généralement des spectres de rayons X analogues dénotant un isomorphisme entre les deux halogénures qui a été confirmé, par ailleurs, par Mme L. Walter Lévy et P. M. de Wolff (28) et par la comparaison des rapports des poids moléculaires aux densités. Ces rapports ont des valeurs comparables pour le chlorure et le bromure isomorphe. Ils sont donnés ci après :

	X ₂ = Cl ₂	X ₂ = Br ₂
MgX ₂ , 2Mg(OH) ₂ , 2H ₂ O . . .	123,2	132,3
MgX ₂ , 2Mg(OH) ₂ , 4H ₂ O . . .	157,5	159,5
MgX ₂ , 3Mg(OH) ₂ , 8H ₂ O . . .	223,7	236,8
MgX ₂ , 9Mg(OH) ₂ , 5H ₂ O . . .	353,2	356,5

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'action de la magnésie sur le chlorure et le bromure de magnésium a été étudiée en fonction du temps, de la température et de la concentration des réactifs. Les phases solides débarrassées de leurs liqueurs mères, lavées, à l'alcool absolu, desséchées à poids constant ont été examinées aux rayons X et par analyse chimique.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence de chlorures et de bromures basiques de magnésium, de déterminer leurs formules, leurs zones de formation ainsi que leurs propriétés.

Chlorures basiques de magnésium. — Des préparations effectuées à 0°, 25°, 50° et 75° pour des concentrations comprises entre 1,5 et

4,5 mol/1 000 g ont permis de préciser le degré d'hydratation des sels MgCl_2 , 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $n\text{H}_2\text{O}$ qui variait de 7 à 9 suivant les auteurs. Nous avons pu le fixer à 8. La durée de transformation du chlorure MgCl_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ en sel $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ a été déterminée.

De nouveaux chlorures ont été isolés de 75° à 175° ; les sels MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2 et $4\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ et MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ présentent des spectres de rayons X caractéristiques, leur aspect microscopique les différencie, les deux hydrates MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2 et $4\text{H}_2\text{O}$ ont la forme de longues aiguilles ainsi que le sel MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui a un aspect pulvérulent à l'œil nu, le composé MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ offre l'aspect de longues aiguilles souples groupées en faisceaux.

Le chlorure MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ et le sel MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forment en milieu concentré; MgCl_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ de 125° à 175° , l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ de 75° à 100° , ce dernier apparaît aussi en solution moyennement concentrée de 125° à 175° , le composé MgCl_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'est obtenu qu'à 175° . Le sel MgCl_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ prend naissance dans les solutions moyennement diluées de 100° à 175° .

Bromures basiques de magnésium. — Les méthodes de préparation des chlorures basiques : précipitation lente des composés à partir de solutions de chlorure de magnésium de diverses concentrations tenant de la magnésie en dissolution ou attaque des solutions de chlorure par la magnésie appliquées au bromure de magnésium ont conduit à des résultats analogues.

Le sel MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $9\text{H}_2\text{O}$ a été retrouvé avec un degré d'hydratation différent. Cette formule attribuée par Tassilly au bromure obtenu à froid ne paraissait pas satisfaire aux relations d'isomorphisme existant avec le chlorure correspondant. Nous avons pu montrer que la formule devait s'écrire MgBr_2 , $3\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

Le bromure MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ précipite de 0° à 50° , sa faible stabilité dans l'alcool absolu ne permet pas de l'isoler suivant les méthodes habituelles, la méthode des restes a rendu possible la détermination de sa formule.

L'action de l'alcool absolu sur les composés à 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$ conduit à de nouveaux sels, l'un d'eux 3MgBr_2 , $13\text{Mg}(\text{OH})_2$, $24\text{H}_2\text{O}$ possède un diagramme caractéristique, l'autre MgBr_2 , $7\text{Mg}(\text{OH})_2$, $10\text{H}_2\text{O}$ garde le diagramme du sel dont il dérive MgBr_2 , $5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $8\text{H}_2\text{O}$.

Les sels MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2 et $4\text{H}_2\text{O}$ et MgBr_2 , $9\text{Mg}(\text{OH})_2$, $5\text{H}_2\text{O}$ ont été isolés suivant les modes généraux de préparation (lavage à l'alcool absolu, dessiccation à poids constant), les spectres de rayons X sont analogues à ceux des chlorures correspondants.

Le bromure MgBr_2 , $2\text{Mg}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ apparaît de 150° à 175° dans les mélanges de bromure neutre et de magnésie, l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ se forme aux mêmes températures dans les mélanges de bromure et de

magnésie contenant une petite quantité d'eau et à 125°. Au microscope ces deux composés présentent l'aspect de courtes aiguilles rectilignes, le bromure $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ précipite dans les solutions plus diluées de 75° à 175°, son aspect microscopique est celui de longues aiguilles en houppes.

A 125°, 150° et 175° le début de la réaction de la magnésie sur le bromure conduisant aux sels à $2\text{Mg}(\text{OH})_2$ est marqué par la présence de deux composés Br_x et Br_y dont les formules n'ont pu être définies bien que les diagrammes soient caractéristiques.

Les chlorures et bromures basiques de magnésium sont faiblement solubles dans leurs liqueurs mères. Ils sont stables dans l'alcool absolu à l'exception des bromures à 3 et $5\text{Mg}(\text{OH})_2$. L'eau et l'alcool hydraté les décomposent en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et halogénures solubles.

Les distances réticulaires et intensités relatives ainsi que leur densité ont été déterminées pour chaque sel basique.

L'isomorphisme des chlorures et bromures basiques de formules analogues a été mis en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. SOREL. — *C. R.*, 1867, **65**, 102.
2. BENDER. — *Annalen der Chemie*, 1871, **159**, 341.
3. G. E. DAVIS. — *Chemical News*, 1872, **25-26**, 258.
4. O. KRAUSSE. — *Annalen der Chemie*, 1872, **165**, 38.
5. G. ANDRÉ. — *C. R.*, 1882, **94**, 44.
6. H. HOF. — *Chemiker Zeitung*, 1909, **32**, 998.
7. O. KALLAUNER. — *Chemiker Zeitung*, 1909, **33**, 871.
8. W. O. ROBINSON et W. H. WAGGAMAN. — *Journal of physical chemistry*, 1909, **13**, 673.
9. A. KRIEGER. — *Chemiker Zeitung*, 1910, **34**, 246.
10. O. LAHRMAN. — *Tonind Zeitung*, 1911, **35**, 265.
11. J. L. TUFTS. — *Chemical Abstracts*, 1921, 4045.
12. T. MAEDA et S. YAMANE. — *Sc. papers Research Tokio*, 1926, **4**, 50; 1926, **5**, 73.
13. W. FEITKNECHT. — *Helvetica chimica Acta*, 1926, **9**, 1018.
14. W. FEITKNECHT. — *Helvetica chimica Acta*, 1927, **10**, 140.
15. W. FEITKNECHT. — *Helvetica chimica Acta*, 1930, **13**, 1380.
16. H. S. LUCKENS. — *Journal of the American chemical Society*, 1932, **54**, 2372.
17. W. DAWIHL. — *Tonind Zeitung*, 1932, **56**, 781.
18. C. R. BURY et E. R. H. DAVIES. — *Journal of the chemical Society*, 1932, 2008.
19. L. CHASSEVENT. — *Chimie et Industrie*, 1933, **30**, 1020.
- L. CHASSEVENT. — *Verres et silicates*, 1935, **6**, 258.
20. L. Walter LÉVY. — *C. R.*, 1937, **204**, 1943.

21. J. D'ANS et W. KATZ. — *Zeitschrift für Kali und Erdölindustrie*, 1941, 37.
22. W. FEITKNECHT. — *Helvetica chimica Acta*, 1944, 27, 1480.
23. L. Walter LÉVY et P. M. DE WOLFF. — *C. R.*, 1949, 229, 1077, 1232.
24. L. Walter LÉVY et Y. BIANCO. — *C. R.*, 1951, 232, 513.
25. Y. BIANCO. — *C. R.*, 1951, 232, 1108.
26. L. Walter LÉVY et Y. BIANCO. — *C. R.*, 1952, 234, 1779.
27. P. M. DE WOLFF, L. Walter LÉVY et Y. BIANCO. — *C. R.*, 1953, 236, 1280.
28. P. M. DE WOLFF et L. Walter LÉVY. — *Acta crystallographica*, 1953, 6, 40.
29. L. Walter LÉVY et Y. BIANCO. — *C. R.*, 1954, 238, 2242.
30. L. Walter LÉVY et Y. BIANCO. — *C. R.*, 1955, 242, 134.
31. T. DEMEDIUK, F. COLE et H. V. HUEBER. — *Australian Journal of Chemistry*, 1955, 8, 215.
32. E. TASSILLY. — *C. R.*, 1897, 125, 605.
33. L. Walter LÉVY. — *Annales de Chimie*, 1937, 7, 132.
34. P. M. DE WOLFF. — *A. S. T. M. X-Ray Diffraction Data Cards*, 7^e édition.

(Laboratoire de chimie C,
Faculté des Sciences de Paris).

CHLOROMÉTHYLATION DU DIMÉTHOXY-3-3' BIPHÉNYLE ET DU TÉTRAMÉTHOXY-3-4-3'-4' BIPHÉNYLE (*)

SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS
DU TÉTRAMÉTHOXY-2-3-6-7 PHÉNANTHRÈNE,
DU TÉTRAMÉTHOXY-2-3-9-10 DIBENZO (a, c)
CYCLOHEPTADIÈNE
ET DU TÉTRAMÉTHOXY-2-3-6-7 FLUORÈNE

Par ELISABETH MATARASSO-TCHIROUKHINE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIÈRE PARTIE. — Préparation des matières premières diméthoxy-3-3' biphenyle et tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle

DEUXIÈME PARTIE. — Chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle et du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle.

Chapitre premier. — Chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle; bis(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle
Partie expérimentale.

Chapitre II. — Chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle; bis(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.
Partie expérimentale.

TROISIÈME PARTIE. — Synthèses réalisées à partir du bis(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.

Chapitre premier. — Réactions classiques. Dérivés de substitution du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle.
Partie expérimentale

Chapitre II. — Étude des produits d'oxydation du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenz (c, e) oxépinne
Partie expérimentale.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 13 mars 1957 devant la commission d'examen.

Chapitre III. — Synthèse de dérivés phénanthréniques.

Partie expérimentale.

Chapitre IV. — Synthèse de dérivés de la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6.

Partie expérimentale.

Chapitre V. — Synthèse de dérivés du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène.

Partie expérimentale.

QUATRIÈME PARTIE. — Synthèse et étude de dérivés du tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorène.

Chapitre premier. — Tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène et tétraméthoxy-2-3-6-7 (bromométhyl)-9 fluorène.

Partie expérimentale.

Chapitre II. — Tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène

Partie expérimentale.

CONCLUSION.

INTRODUCTION

Tout d'abord, rappelons que l'on entend par chlorométhylation d'un noyau aromatique l'introduction dans ce noyau du radical CH_2Cl .

Cette introduction peut se faire, soit par condensation avec de l'éther chlorométhylque, en solution dans de l'acide acétique, suivant la méthode employée par G. Vavon et ses collaborateurs ⁽¹⁾ :



soit par action, sur la molécule aromatique, d'un mélange de formol ou trioxyméthylène et d'acide chlorhydrique gazeux, en solution dans un solvant approprié, en présence d'un catalyseur, suivant la méthode employée par Blanc ⁽²⁾ :



Jusqu'à présent, la chlorométhylation de benzènes substitués a été l'objet de nombreuses recherches. En particulier, les dérivés chlorométhylés, de l'anisole, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OCH}_3$, du vératrole, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$, ainsi que de leurs dérivés de substitution ont beaucoup été étudiés ^(3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

⁽¹⁾ G. VAVON, J. BOLLE et J. CALIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 1025.

⁽²⁾ M. G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 313.

Synthèses partant du bis (chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.

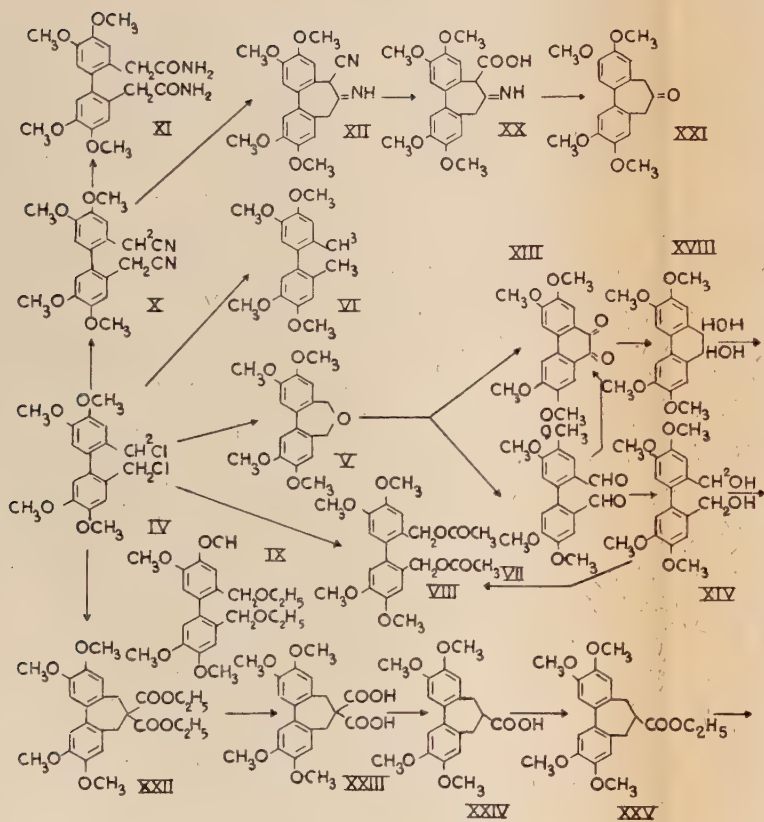


TABLEAU I

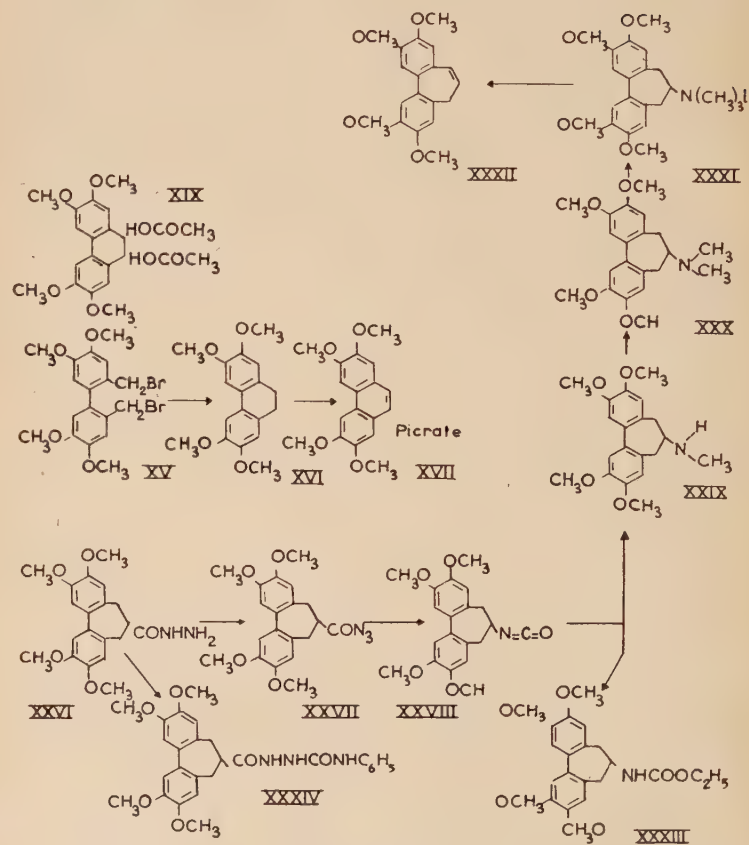
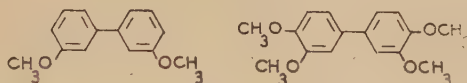


TABLEAU I (suite).

Quant aux dérivés du biphenyle, on ne trouve dans la littérature que des indications concernant la chlorométhylation du biphenyle lui-même (^{1,12}).

Il a donc paru intéressant d'étudier la réaction, ainsi que les dérivés chlorométhylés obtenus, sur quelques biphenyles substitués.

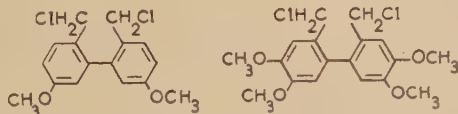
Connaissant la réactivité de l'anisole et du vépatrole, on a choisi le diméthoxy-3-3' biphenyle et le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle :



lesquels, par analogie, devaient posséder des hydrogènes actifs en para des groupements méthoxy et facilement remplaçables par le radical $\text{—CH}_2\text{Cl}$; les composés ainsi obtenus devaient permettre des synthèses intéressantes, par suite de la position ortho-ortho' des groupements chlorométhylés.

L'hypothèse s'est avérée exacte.

On a réussi à obtenir avec de bons rendements le *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle et le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle :



Le premier se résinifie avec une extrême facilité, en revanche le second a permis de nombreuses synthèses (*).

Comme on l'avait supposé, et plus encore, le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle possède des chlores extrêmement

(¹) A. E. BIDE et P. A. WILKINSON, *J. Soc. Chim. Ind.*, 1945, **64**, 84 ; d'après C. A., 1945, **39**, 3527⁶.

(²) J. DUCASSE, Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1937.

(³) O. GAWRON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 744.

(⁴) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 [4], **53**, 511.

(⁵) R. QUELET, *C. R.*, 1934, **198**, 102.

(⁶) R. QUELET et J. ALLARD, *C. R.*, 1937, **205**, 238.

(⁷) R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 620.

(⁸) R. QUELET et M. ANGLADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 2200.

(⁹) J. H. WOOD, C. C. TUNG et M. A. PERRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2989.

(¹⁰) I. VON BRAUN, G. IRMISCH et J. NELLES, *Ber.*, 1933, **66**, 1471.

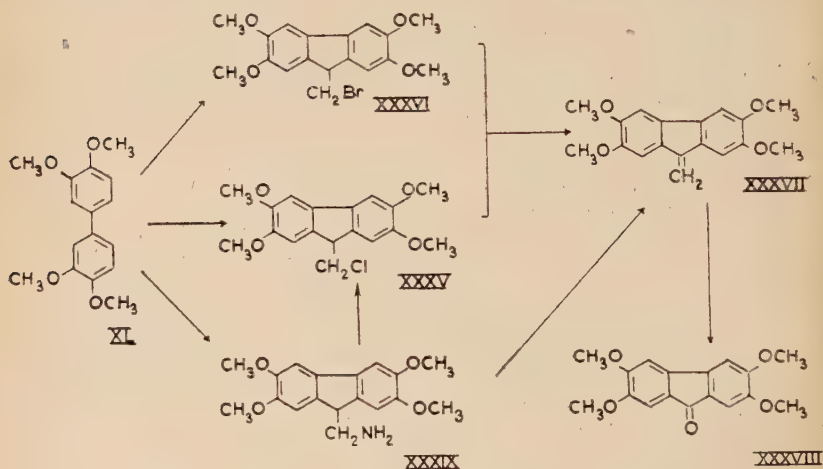
(*) L'ensemble des synthèses réalisées à partir du *bis*(chlorométhyl)-2,2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle se trouve consigné dans le tableau I.

mobiles ; cette propriété a permis, outre l'obtention de tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényles substitués en ortho-ortho', de réaliser des synthèses nombreuses, en partant de la configuration même du dérivé *bis*(chlorométhylé).

Ainsi, mettant à profit la position ortho-ortho' des groupements chlorométhylés, qui se prête à l'édification dans la molécule initiale d'un cycle supplémentaire à 6 atomes de carbone, le *bis*(chlorométhyl)2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle conduit aux dérivés du tétraméthoxy 2-3-6-7 phénanthrène (XIII, XVI à XIX).

De même, le dérivé *bis*(chlorométhylé) a conduit aux dérivés de la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiénone-6 (XII, XX, XXI) et du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène (XXII à XXXIII). Nous avons ainsi obtenu, en particulier, des isomères des éthers méthyliques des méthylcolchinols (*).

Outre les composés précédents, il a paru intéressant d'édifier des cycles condensés intermédiaires, comportant un cycle à cinq atomes de carbone, constitués par des dérivés du tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorène (tableau II).



Ils ont été obtenus directement par condensation d'acétals diéthyliques substitués, de forme $XCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$. Ainsi, on a préparé aisément, avec de bons rendements, les dérivés (chlorométhylé), (bro-

(*) Le colchinol se présente, d'après Hans Lettré⁽¹³⁾, comme le plus simple produit de dégradation de la colchicine possédant encore des propriétés cytostatiques.

(13) Hans LETTRÉ, Institut de recherches expérimentales sur le cancer à l'Université de Heidelberg, *Angew. Chem.*, 1951, **63**, 421-430.

mométhylé) et (aminométhylé) en 9 du tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorène (XXXV, XXXVI, XXXIX).

Espérant obtenir le tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène par enlèvement d'une molécule d'hydracide aux composés halogénométhylés du fluorène préparés, qui dans certaines conditions devait être suivi d'une transposition pinacolique, on a été amené à étudier leur comportement vis-à-vis des alcalis et, dans le même but, la désamination nitreuse de l'amine correspondante.

L'exposé de l'ensemble des résultats de ce travail est divisé en quatre parties :

Première partie. — Préparation des matières premières : diméthoxy-3-3' biphényle et tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle.

Deuxième partie. — Étude de la réaction de chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphényle et du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle ; *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle et *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle.

Troisième partie. — Étude des synthèses réalisées à partir du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle.

Quatrième partie. — Synthèse et étude de dérivés du tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorène.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES : DIMÉTHOXY-3-3' BIPHÉNYLE ET TÉTRAMÉTHOXY-3-4-3'-4' BIPHÉNYLE

Le diméthoxy-3-3' biphényle et le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle ont été utilisés comme matières premières. Ces deux composés n'étant pas des produits commerciaux, il a été nécessaire de réaliser leur synthèse au laboratoire (*) (tableau III).

(*) Le diméthoxy-3-3' biphényle avait été préparé avec un rendement de 57 p. 100 par W. E. Bachmann et S. Kushner ⁽¹⁴⁾ en réduisant l'*o*-dianisidine par l'acide hypophosphoreux. Le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle avait été préparé avec un rendement de 90 p. 100 par E. Richtie ⁽¹⁵⁾ par action de la poudre de cuivre sur l'iodovératrole.

⁽¹⁴⁾ W. E. BACHMANN et S. KUSHNER, *Organic Syntheses*, 1941, **21**, 30.

⁽¹⁵⁾ E. RICHTIE, *J. Proc. Roy. Soc. U. S. Wales*, 1945, **78**, 131-140 ; d'après *C. A.*, 1946, **40**, 876².

On a cherché des méthodes générales, applicables indifféremment à la préparation des deux méthoxybiphényles cités. L'action du chlorure ferrique anhydre sur les magnésiens des méthoxybromobenzènes correspondants (*), d'une part, la double décomposition, en présence de chlorure de cobalt anhydre, entre ces magnésiens et les méthoxybromobenzènes eux-mêmes (**) d'autre part, répondaient à cette exigence. Elles ont été utilisées indifféremment; si l'on compare les deux méthodes, on

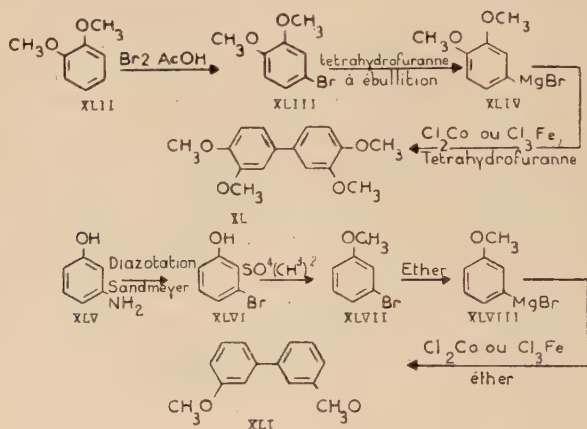


TABLEAU III

constate que les rendements en biphényle sont équivalents, l'intérêt de la seconde consistant en l'utilisation du chlorure de cobalt, plus facile à obtenir que le chlorure ferrique à l'état anhydre et pur.

Les méthoxybromobenzènes correspondants aux biphényles, à savoir le *m*-méthoxybromobenzène et le bromo-1 diméthoxy-3-4 benzène (bromovératrole) n'étant pas, eux non plus, des matières commerciales, ont été préparés au laboratoire.

En ce qui concerne le *m*-méthoxybromobenzène, il a été obtenu à partir du *m*-aminophénol, matière commerciale. Celui-ci a été transformé par diazotation en *m*-bromophénol, lequel, par méthylation avec du sulfate diméthylique, conduit avec un bon rendement au *m*-méthoxybromobenzène.

(*) G. Champetier ⁽¹⁶⁾ applique la méthode, en particulier à la préparation du biphényle.

(**) M. S. Kharasch et E. K. Fields ⁽¹⁷⁾ ont obtenu par cette méthode le diméthoxy-4-4' biphényle avec un rendement de 75 p. 100.

⁽¹⁶⁾ G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, **47**, 1131.

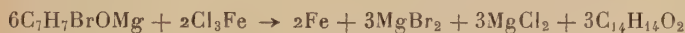
⁽¹⁷⁾ M. S. KHARASCH et E. K. FIELDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2316-2320.

Quant au bromo-1 diméthoxy-3-4 benzène, ou bromovératrole il a été préparé par action directe du brome sur le vératrole en milieu acétique.

En ce qui concerne les magnésiens des méthoxybromobenzènes cités, dans le cas du *m*-méthoxybromobenzène, il est obtenu facilement en solution étherée ; tandis que le magnésien du bromovératrole a été préparé avec un fort bon rendement en solution dans du tétrahydrofurane.

Partie expérimentale.

1. *Diméthoxy-3-3' biphenyle* (XLI), $C_{14}H_{14}O_2$. — a) ACTION DU CHLORURE FERRIQUE ANHYDRE SUR LE MAGNÉSIE DU *m*-MÉTHOXYBROMOBENZÈNE. — On ajoute, aussi rapidement que possible, une solution étherée anhydre de chlorure ferrique (0,3 N) en quantité calculée — correspondant à la réaction :



à la solution étherée (2 N) du magnésien du *m*-méthoxybromobenzène agitée et très énergiquement refroidie par un mélange de glace et de sel. Pendant l'addition le mélange réactionnel se maintient à ébullition. On laisse reposer et on verse dans de l'eau glacée contenant de l'acide acétique. Après dissolution des matières minérales, les matières organiques sont extraites à l'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées à l'eau, au carbonate de sodium et à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. On sèche sur chlorure de calcium. Après élimination de l'éther, on obtient un produit visqueux qui donne par distillation fractionnée :

le diméthoxy-3-3' biphenyle ; $E_{0,8}$: 148° ; F : $35^\circ-36^\circ$ (*) ; Rdt : 40 p. 100 ; de l'anisole, Rdt : 21 p. 100 et des résines.

b) DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE LE *m*-MÉTHOXYBROMOBENZÈNE ET SON MAGNÉSIE, EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE COBALT ANHYDRE. — Une solution étherée, fraîchement préparée, du magnésien du *m*-méthoxybromobenzène (104 g d'halogénure pour 250 cm³ d'éther anhydre) est ajoutée

(*) G. Schultz⁽¹⁸⁾, Haussermann et Teichmann⁽¹⁹⁾ indiquent un point de fusion de 36° ; Roger Adams, Nathan Kornblum⁽²⁰⁾ indiquent un point de fusion corrigé de $42^\circ-43^\circ$.

⁽¹⁸⁾ G. SCHULTZ et W. KOHLHAUS, *Ber.*, 1906, **39**, 3340.

⁽¹⁹⁾ C. HAUSSERMANN et H. TEICHMANN, *Ber.*, 1894, **27**, 2109.

⁽²⁰⁾ R. ADAMS et N. KORNBLUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 188-200.

à une solution étherée, agitée de *m*-méthoxybromobenzène renfermant du chlorure de cobalt anhydre (73 g d'halogénure; 5 g de Cl_2Co et 100 cm^3 d'éther anhydre). Le mélange réactionnel est refroidi par un bain de glace. La réaction est très violente, l'éther entre en ébullition. Lorsque tout le magnésien est ajouté, on enlève le bain réfrigérant et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que l'ébullition soit calmée. Après un repos de 12 heures le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée, acidulée par de l'acide acétique. Les matières minérales se dissolvent, les produits organiques sont extraits à l'éther. Après élimination de l'éther et distillation fractionnée du résidu, on a obtenu le diméthoxy-3-3' biphenyle avec un rendement de 30 p. 100.

c) MAGNÉSIE DU *m*-MÉTHOXYBROMOBENZÈNE. — Une solution étherée de *m*-méthoxybromobenzène (117 g de dérivé bromé dans 100 cm^3 d'éther anhydre) est ajoutée à 17 g de magnésium, en tournures, dans 100 cm^3 d'éther anhydre, contenant une trace d'iode. Le démarrage de la réaction est très rapide (5 à 10 minutes); la réaction est violente; le rendement est pratiquement quantitatif.

2. **Tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle** (XL) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$. — a) ACTION DU CHLORURE FERRIQUE ANHYDRE SUR LE MAGNÉSIE DU BROMOVÉRATROLE. — A une solution tétrahydrofurannique de magnésien de bromovératrole fraîchement préparée (1,1 M), refroidie par un bain de glace, on ajoute en agitant une solution étherée de chlorure ferrique anhydre en quantité calculée. Le mélange réactionnel est abandonné au repos, puis versé dans un mélange de glace et d'acide acétique. Les produits organiques sont extraits au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies, lavées à l'eau, au carbonate de sodium, puis à l'eau, sont séchées sur chlorure de calcium. Après élimination des solvants, le vératrole distille sous pression réduite (Rdt : 35 p. 100). Le résidu visqueux de la distillation est versé dans du méthanol, où le tétraméthoxy-3-3'-4-4' biphenyle cristallise. Ce dernier est purifié par recristallisation dans du méthanol où il cristallise en paillettes fondant à 133°-134° (*).

b) DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE LE BROMOVÉRATROLE ET SON MAGNÉSIE, EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE COBALT ANHYDRE. — Une solution tétrahydrofurannique du magnésien du bromovératrole fraîchement préparée (163 g de bromovératrole pour 330 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre) est ajoutée à une solution agitée de bromovératrole dans du tétrahydrofuranne anhydre, en présence de chlorure de cobalt anhydre

(*) Seer, Ehrenreich indiquent un point de fusion de 130°-132° (21).

(21) C. SEER et KARL EHRENRICH, *M.*, 1913, 34, 647.

(bromovératrole : 125 g, Cl_2Co : 8 g, tétrahydrofuranne : 70 cm^3). La réaction est très violente; le mélange réactionnel devient vert, puis noir et entre en ébullition. La vitesse d'addition est telle que l'ébullition du mélange réactionnel ne soit pas trop violente. Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant une demi-heure supplémentaire. Après un repos de 15 heures environ, il est décomposé sur de la glace, acidulée par de l'acide acétique. La solution aqueuse est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies sont traitées de même façon que dans la manipulation précédente.

Après élimination des solvants sous pression ordinaire, le vératrole formé (30 p. 100) et le bromovératrole n'ayant pas réagi (20 p. 100) sont éliminés sous pression réduite. Le résidu visqueux de la distillation est versé dans du méthanol, où le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle cristallise. Rdt : 40 p. 100 à 50 p. 100.

c) **MAGNÉSIE DU BROMOVÉRATROLE.** — Le bromovératrole (326 g) en solution dans du tétrahydrofuranne anhydre (490 cm^3) est ajouté à 36 g de magnésium en tournures dans 166 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre à ébullition. Le démarrage de la réaction est catalysé par de l'iode. Lorsque la réaction est bien amorcée, le chauffage est arrêté; la vitesse d'addition de l'halogénure est telle que le mélange réactionnel reste à ébullition. L'addition de l'halogénure terminée, le mélange réactionnel est maintenu à reflux jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Rdt : 90 p. 100.

3. ***m*-bromophénol** (XLVI) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}$. — Le *m*-aminophénol (XLV) en solution sulfurique (*m*-aminophénol 218 g; eau : 600 cm^3 ; SO_4H_2 concentré : 440 cm^3) est diazoté par une solution aqueuse de nitrite de sodium (330 cm^3 d'une solution aqueuse à 40 g de nitrite pour 100 cm^3 d'eau). La température du mélange réactionnel étant maintenue, par un bain de glace et de sel entre -10° et 0° C.

D'autre part, une solution sulfurique de bromure cuivreux a été préparée d'avance en portant à reflux jusqu'à décoloration le mélange suivant : 250 g de sulfate de cuivre, 720 g de bromure de potassium, 400 g de cuivre.

La solution du sel de diazonium fraîchement préparée est ajoutée *aussi rapidement que possible* à la solution sulfurique agitée de bromure cuivreux, à laquelle on a ajouté 300 cm^3 de benzène, la température du mélange réactionnel étant maintenue à 60° C environ. Durée de l'addition : 30 à 35 minutes. La réaction terminée le mélange réactionnel est immédiatement essoré. Le filtrat recueilli est décanté; la solution aqueuse extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées à l'eau, au carbonate de sodium dilué, puis à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavages sont séchées sur sulfate de sodium. Après

élimination du solvant, le *m*-bromophénol est distillé sous pression réduite. E_{12} : 112° (*).

Le *m*-bromophénol se présente à la distillation sous forme d'un liquide huileux, ne cristallisant pas spontanément, même maintenu à 0° pendant plusieurs jours. Sa cristallisation a été obtenue en le refroidissant par de l'air liquide, on a ainsi obtenu des cristaux fondant à 33°-34° (**).

4. *m*-métoxybromobenzène (XLVII), C_7H_7OBr . — Il a été préparé en suivant à la lettre la méthode décrite par W. H. Perkin, R. Robinson et J. N. Rây (24).

Le *m*-méthoxybromobenzène a été ainsi obtenu avec un rendement de 80 p. 100. E_{11-12} : 95°.

5. *Bromo-1 diméthoxy-3-4 benzène* (XLIII), $C_8H_9O_2Br$. — A une solution acétique de vératrole (vératrole : 376 cm³; CH_3COOH glacial : 400 cm³), agitée et refroidie par un bain de glace et de sel, on ajoute lentement une solution acétique de brome (Br_2 : 100 cm³; CH_3COOH glacial : 300 cm³). Après l'addition, le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant une demi-heure, puis abandonné au repos pendant quelques heures et versé dans de l'eau; le bromovératrole se sépare. Il est décanté, lavé à l'eau, au carbonate de sodium dilué, à la soude très diluée, à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séché sur chlorure de calcium. Le bromovératrole pur est obtenu par distillation sous pression réduite avec un rendement de 50 p. 100 à 60 p. 100 (**); E_{13-14} : 140°.

6. *Chlorures anhydres*. — a) CHLORURE FERRIQUE ANHYDRE, Cl_3Fe . — Le chlorure ferrique commercial, dit anhydre, étant fortement hydraté, il a été desséché sous un courant de chlore à 159°.

Le chlorure ferrique déshydraté est immédiatement dissous dans de l'éther anhydre et conservé sur chlorure de calcium dans un flacon paraffiné.

Le titre en chlorure ferrique de la solution éthérée est déterminé en

(*) O. Diels (22) indique $E_{12} = 135^{\circ}$ -140°; Sidgwick et Turner (23) indiquent $E_{12} = 125^{\circ}$ -127°.

(22) O. DIELS et F. BUNZL, *Ber.*, 1905, **38**, 1495.

(23) N. V. SIDGWICK et S. L. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1922, **124**, 2256.

(**) Fittig et Mager (25) indiquent un point de fusion de 32°-33°.

(24) W. H. PERKIN, R. ROBINSON et J. N. RAY, *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 945.

(25) R. FITTIG et F. MAGER, *Ber.*, 1875, **8**, 364.

(***) Si l'on utilise du vératrol commercial non purifié par distillation, le rendement en produit monobromé descend à 30 p. 100.

dosant le fer. Pour cela, ce dernier est réduit à l'état de fer ferreux (Fe^{2+}) par un excès de chlorure stanneux ; Fe^{2+} est titré au bichromate de potassium, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum ⁽²⁶⁾.

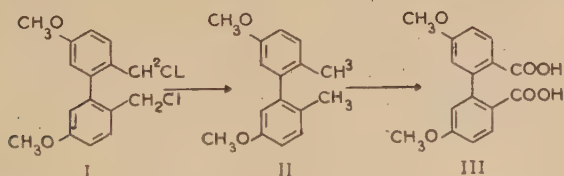
b) CHLORURE DE COBALT ANHYDRE, Cl_2Co . — On a utilisé, après déshydratation, le chlorure de cobalt commercial à $6\text{H}_2\text{O}$.

DEUXIÈME PARTIE

CHLOROMÉTHYLATION DU DIMÉTHOXY-3-3' BIPHÉNYLE ET DU TÉTRAMÉTHOXY-3-4-3'-4' BIPHÉNYLE

CHAPITRE PREMIER

Chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle ;
bis(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle.



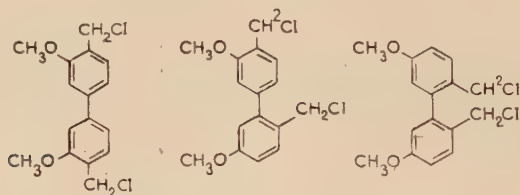
Le *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle (I) a été obtenu avec un rendement de 40 p. 100 par action de l'éther chlorométhylique en gros excès, sur le diméthoxy-3-3' biphenyle, au sein de l'acide acétique glacial. Le *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle, obtenu par distillation sous pression réduite, se présente sous forme d'un produit visqueux, très légèrement jaune, cristallisant très lentement. Ce produit purifié par recristallisation dans du cyclohexane se présente sous forme de gros prismes fondant à $79^{\circ}\text{--}80^{\circ}$, très solubles à

⁽²⁶⁾ G. CHARLOT et D. BÉZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 1949, 431.

froid dans l'éther, le benzène; insolubles, à chaud et à froid dans l'éther de pétrole.

Ce composé est très stable lorsqu'il est parfaitement pur; en revanche, toute trace d'acide, d'eau et surtout d'alcalis provoque une résinification très rapide, accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

Etant donné que, sur le noyau benzénique, les hydrogènes situés en ortho et en para d'un groupement méthoxy sont considérablement mobiles, trois formules apparaissent possibles, *a priori*, pour le dérivé *bis*(chlorométhylé) du diméthoxy-3-3' biphényle, à savoir :



La constitution du dérivé *bis*(chlorométhylé) obtenu a été admise en se basant sur les faits suivants :

a) La comparaison de son spectre ultra-violet avec ceux du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle et du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle, d'une part (fig. 1), et avec ceux du diméthoxy-3-3' biphényle et du diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle d'autre part ⁽²⁷⁾ montre que l'on a affaire à un spectre du type correspondant aux biphényles ortho substitués.

b) L'hydrogénation de l'halogénure par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, au sein du tétrahydrofurane à ébullition, conduit à un solide blanc, fondant à 49° après recristallisation dans de l'acide acétique dilué; il semble bien correspondre au diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle (II) obtenu par R. Adams et N. Kornblum ⁽²⁰⁾. En effet, oxydé par le permanganate de potassium en solution aqueuse, il donne un acide fondant à 222°-224°, cristallisant en aiguilles incolores dans le méthanol, assez soluble dans l'eau, l'acide acétique dilué, insoluble à chaud et à froid dans le benzène, correspondant bien à l'acide diméthoxy-5'5' diphénique (III) obtenu et décrit par L. F. Fie-

⁽²⁷⁾ M. T. O'SHAUGHNESSY et W. H. RODEBUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2906.

ser ⁽²⁸⁾ et différent de l'acide diméthoxy-3-3' diphenyl-carboxylique-4-4' qui fond à 270° ⁽²⁹⁾.

En revanche, la condensation du *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle avec du malonate d'éthyle disodé n'a conduit qu'à des résines

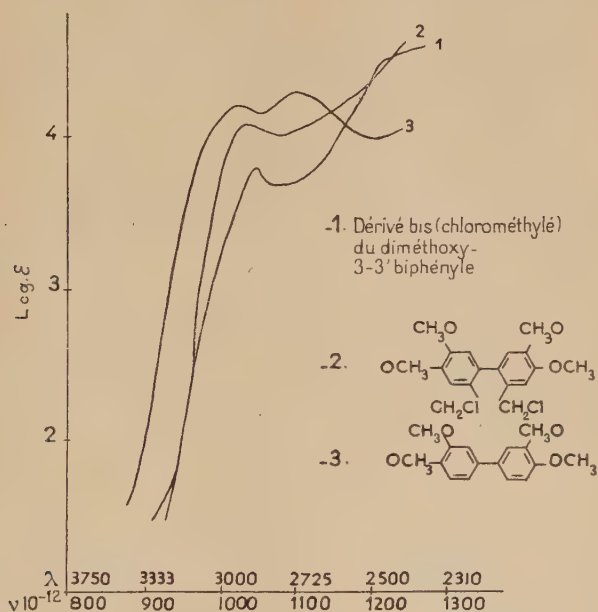


Fig. 1. — Solvant : chloroforme.

et non pas au dérivé du diméthoxy-2-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène attendu.

L'étude cinétique de la réaction de chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle a permis de préciser l'influence sur la réaction :

- a) de la température de la réaction ;
- b) des concentrations relatives des réactifs ;
- c) des concentrations absolues des réactifs.

⁽²⁸⁾ L. F. FIESER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2484.

⁽²⁹⁾ M. MUDROVIC, *M.*, 1913, **34**, 1420.

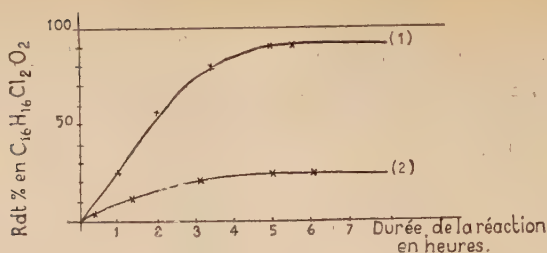


Fig. 2. — Vitesse de chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle en fonction de la température.

Courbe 1 : $t^0 = 50^{\circ}\text{C}$; Courbe 2 : $t^0 = 40^{\circ}\text{C}$; à 30°C , la réaction est pratiquement inexistante.

Concentration de la solution acétique : 0,1 mol de diméthoxy-3-3' biphenyle pour 1 000 cm³.

Proportions des réactifs : 7,8 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

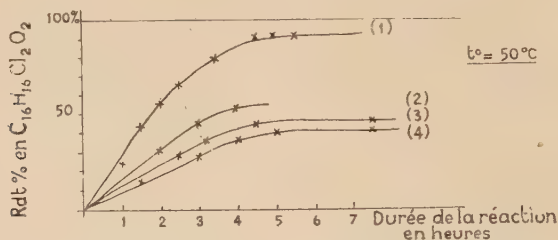


Fig. 3. — Vitesse de chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle en fonction des concentrations relatives des réactifs.

Concentration de la solution acétique : 0,1 mol de diméthoxy-3-3' biphenyle pour 1 000 cm³.

Proportions des réactifs :

Courbe 1 : 7,8 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

» 2 : 3,9 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

» 3 : 2,85 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

» 4 : 2 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

La vitesse (*) de chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle est une fonction qui croît très rapidement avec la température (fig. 2) ;

— à une température donnée, la vitesse de chlorométhylation est une fonction croissante de la quantité d'éther chlorométhylque

(*) Nous désignons par *vitesse de réaction* le temps nécessaire pour transformer en dérivé chlorométhylé un taux déterminé de diméthoxy-3-3' biphenyle.

employée par rapport à une quantité donnée de diméthoxy-3-3' biphényle (fig. 3) ;

— à une température donnée, la réaction s'arrête au bout d'un temps déterminé et absolument indépendant des concentrations relatives des réactifs (fig. 3) ;

— à une température donnée, le taux d'éther chlorométhylque ayant réagi à la fin de la réaction, par rapport à la totalité du réactif mis en jeu, est pratiquement constant ; il apparaît indépendant des concentrations relatives des réactifs :

$$\frac{(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}) \text{ ayant réagi}}{(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}) \text{ mis en jeu}} = \text{Cte, à } t^0 \text{ donnée.}$$

Ainsi, à 50° C, la réaction s'arrête lorsque 30 p. 100 de l'éther chlorométhylque mis en jeu ont réagi, à 40° C, lorsque 20 o/o ont réagi.

En revanche, les concentrations absolues des réactifs sont sans aucune influence sur la réaction de chlorométhylation.

En ce qui concerne l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et du formol aqueux sur le diméthoxy-3-3' biphényle, quelles que furent les conditions expérimentales employées, on a toujours abouti, en revanche, à un produit indéfini, fortement chloré, visqueux, indistillable.

Conditions expérimentales.

1. *Bis(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle* (I), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2$. — Le mélange réactionnel constitué par du diméthoxy-3-3' biphényle (11 g), de l'éther chlorométhylque (43 cm³) et de l'acide acétique glacial, à 2 p. 1000 d'anhydride acétique (100 cm³) est maintenu pendant 5 heures, au bain-marie à 50° C. La réaction terminée, il est rapidement refroidi et versé dans de l'eau glacée, agitée. Une pâte visqueuse se forme, elle est immédiatement extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées *soigneusement* et *uniquement* à l'eau (tout contact avec une base conduit à une résinification immédiate du composé chlorométhylé), jusqu'à neutralité des eaux de lavage. La solution benzénique est séchée rapidement sur du sulfate de sodium. Le benzène est éliminé par distillation sous pression réduite. Le résidu distillé sous 1 mm de mercure donne :

— du diméthoxy-3-3' biphényle — traces — n'ayant pas réagi ; — un produit résineux, fortement chloré, en queue de distillation ; — le *bis*-(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle, avec un rendement de 40 p. 100 ; $E_d = 180^\circ\text{--}182^\circ$; $I_R = 1,608$.

Il cristallise lentement pour donner, après recristallisation dans du cyclohexane, de gros cristaux prismatiques fondant à 79°-80°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 61,5 ; H, 5,23. — *Calc.* : C, 61,75 ; H, 5,18.

2. **Diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle** (II), $C_{16}H_{18}O_2$ — A 55 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre à ébullition contenant de l'hydrure double de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$: 1 g) mélangé à de l'hydrure de lithium (LiH : 0,9 g) on ajoute une solution tétrahydrofurannique de *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle (8,6 g pour 250 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre). Le reflux a été maintenu pendant 2 heures 30 min. Le mélange réactionnel est abandonné 15 heures à température ambiante, puis versé dans de l'eau additionnée d'acide sulfurique, et extrait au benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant par distillation sous pression réduite, le résidu est soumis à la distillation sous une pression de 1 mm de mercure. Le diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle, mélangé à une matière résineuse, est recueilli, avec un rendement de 40 p. 100, dans la fraction distillant à 142°-147° (°) le résidu de la distillation comprenant essentiellement le produit *bis*(chlorométhylé) non hydrogéné.

Le diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle brut obtenu est purifié par chromatographie sur alumine. On obtient ainsi un produit cristallisant en aiguilles incolores, brillantes qui sont purifiées par recristallisation dans de l'acide acétique aqueux. F_{inst} : 49°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,9; H, 7,81. — *Calc.* : C, 79,3; H, 7,48.

3. **Acide diméthoxy-5-5' biphényle-carboxylique-2-2'** (III), $C_{16}H_{14}O_6$. — On porte à reflux, sous vigoureuse agitation, une suspension aqueuse de diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphényle (0,5 g de carbure pour 50 cm³ d'eau). On ajoute, par portions de 10 cm³, 150 cm³ d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 2 p. 100. Le mélange réactionnel a été maintenu à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le bioxyde de manganèse formé ainsi que le permanganate de potassium n'ayant pas réagi sont détruits par addition d'une solution aqueuse de bisulfite de sodium. On acidule légèrement la solution aqueuse par de l'acide chlorhydrique; un solide blanc résineux précipite. Il est essoré, lavé à l'eau, puis repris par une solution diluée de soude. On répète l'opération précédente. Après filtration et acidification de la solution aqueuse basique, l'acide brut précipite. Il se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline fondant à 222°-224°. Rdt : 10 p. 100.

4. **Ether chlorométhyllique**, CH_3OCH_2Cl . — Il a été préparé par la méthode employée par G. Vavon et ses collaborateurs (1).

(*) R. Adams et N. Kornblum indiquent un point d'ébullition de 147°-148° sous une pression de 3 mm de mercure (20).

5. *Étude cinétique de la réaction de chlorométhylation.* — Pour suivre les réactions de chlorométhylation, en fonction du temps, on a préparé un certain nombre de tubes scellés contenant des proportions déterminées de diméthoxy-3-3' biphenyle, d'éther chlorométhylque et d'acide acétique glacial à 2 p. 1 000 Ac_2O . Les tubes scellés sont maintenus au thermostat à une température déterminée. A des intervalles de temps donnés, on détermine le chlore entré en réaction — par suite, le pourcentage de diméthoxy-3-3' biphenyle ayant réagi — en dosant le chlore hydrolysable par la méthode Charpentier-Vollard.

CHAPITRE II

Chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle : *bischlorométhyl-2-2'* tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.

Nous avons essayé de réaliser, tout d'abord, la chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle en le condensant avec de l'éther chlorométhylque, au sein de l'acide acétique anhydre, de même que nous l'avions réalisée pour le diméthoxy-3-3' biphenyle. Cette méthode a donné un mélange très difficilement séparable de *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (IV) et de son produit d'hydrolyse par l'acide acétique, le tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne (V).

Il a paru, cependant, intéressant d'étudier la cinétique de cette réaction en fonction de la température, des concentrations absolues et relatives des réactifs. D'autre part, les courbes tracées mettent en évidence de façon très nette la réaction secondaire d'hydrolyse.

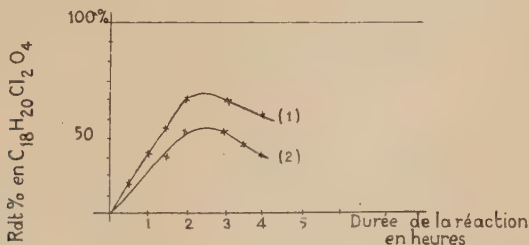


Fig. 4. — Vitesse de chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle en fonction de la température.

Courbe 1 : $t^{\circ} \approx 50^{\circ} \text{C}$; Courbe 2 : $t^{\circ} = 40^{\circ} \text{C}$.

Concentration de la solution acétique : 0,1 mol. de $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ pour 1 000 cm^3 .

Proportions des réactifs : 10,8 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

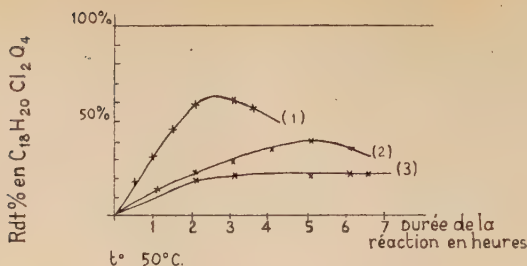


Fig. 5. — Vitesse de chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle en fonction des concentrations relatives des réactifs.

$t^{\circ} = 50^{\circ} \text{ C.}$

Concentration de la solution acétique : 0,1 mol de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ pour 1000 cm^3 .

Proportions relatives des réactifs :

Courbe 1 : 10,8 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

» 2 : 5,65 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

» 3 : 2,8 mol de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ pour 1 mol de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

L'examen des deux figures montre que :

1^o la vitesse de chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle est une fonction croissante de la température (fig. 4);

2^o à une température donnée la vitesse de chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle est une fonction croissante de la quantité d'éther chlorométhyle employée, par rapport à une quantité donnée d'hydrocarbure (fig. 5), mais également

3^o la vitesse d'hydrolyse du dérivé *bis*(chlorométhylé) formé est une fonction croissante de la température (fig. 4);

4^o à une température donnée, la vitesse d'hydrolyse du dérivé *bis*(chlorométhylé) formé est une fonction croissante des concentrations relatives des réactifs (fig. 5).

Ainsi il apparaît nettement que, quelles que soient les conditions employées, il est impossible d'obtenir, par condensation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle et de l'éther chlorométhyle, au sein de l'acide acétique anhydre, le dérivé *bis*(chlorométhylé) avec un bon rendement.

En revanche, il a été possible de réaliser la chlorométhylation du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle avec un bon rendement (80 p. 100) par action de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur un mélange de formol aqueux et de tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle, en solution dans du dioxanne anhydre. Le produit brut obtenu (*) est déjà très pur. Le produit parfaitement pur, $F_{\text{inst}} : 161^{\circ}$, est obtenu par recristallisation dans du benzène. Il se présente alors sous forme d'aiguilles prismati-

(*) Dans toutes les réactions ultérieures le produit chlorométhylé a été utilisé brut, purifié par lavage à l'éther, $F = 152^{\circ}\text{--}153^{\circ}$.

ques brillantes, incolores. Lorsqu'il est parfaitement pur, le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle est très stable et se conserve sans aucune altération. En revanche, toute trace d'impureté, en particulier les acides, l'eau, les alcalis provoquent une très rapide décomposition du produit — avec dégagement d'acide chlorhydrique — déjà à température ambiante. Sa constitution est vérifiée par les faits suivants :

1° Il se condense sur le malonate d'éthyle disodé pour donner le diester éthylique de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-dicarboxylique 6-6 (XXII).

2° Par action des alcalis ou des acides, en particulier de l'acide acétique aqueux à ébullition, il donne l'époxyde (V) du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle qui se présente sous forme de paillettes brillantes, fondant à 256°.

La forte mobilité des chlores du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle laisse entrevoir que l'on a affaire à un composé fortement réactif, permettant des synthèses intéressantes.

Il est intéressant de comparer avec le spectre ultra-violet du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle ceux obtenus pour le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, ainsi que celui de son dérivé d'hydrogénation, le diméthyl-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.

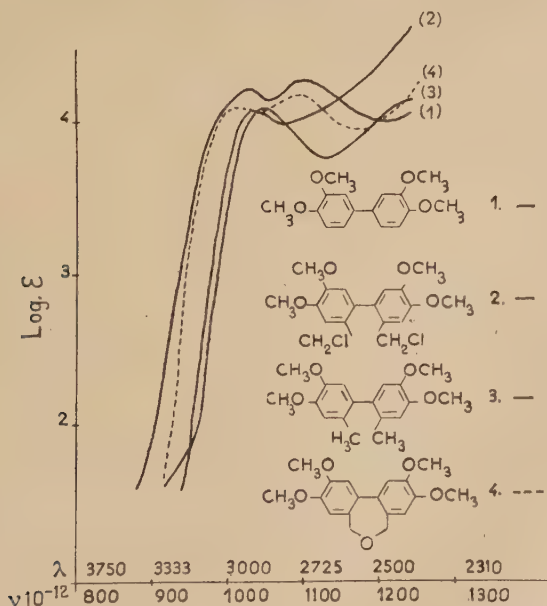


Fig. 6. — Solvant : chloroforme.

Il apparaît sur ces courbes que l'introduction, dans la molécule du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle de groupements (chlorométhylés) en ortho-ortho', et encore plus de groupements méthylés en ortho-ortho', conduit à une diminution marquée de l'absorption due au noyau biphenylique, diminution qui serait due à un empêchement de la libre rotation du noyau biphenyle. Ce résultat se trouve absolument en accord avec celui obtenu par M. T. O'Shaughnessy et W. H. Rodebush ⁽²⁷⁾ à propos des absorptions ultra-violettes respectives du diméthoxy-3-3' biphenyle et du diméthyl-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle.

Il est également intéressant de comparer la courbe d'absorption ultra-violette du tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne à celle du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle et à celle du *bis*-(chlorométhyl) 2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle.

Il apparaît que l'absorption ultra-violette de l'oxépinne s'apparente, de façon curieuse, à celle du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle, où la libre rotation est possible, et non pas à celle du *bis*-(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, pour lequel, comme pour l'oxépinne, la présence de substituants en ortho inhibe la libre rotation du noyau biphenylique et, dans lesquels les noyaux benzéniques ne peuvent plus être coplanaires.

Ce résultat curieux est absolument en accord avec celui obtenu par G. H. Bearen et collaborateurs ⁽³¹⁾ concernant les spectres ultra-violettes respectifs du biphenyle, du dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne et du diméthoxy-1-11 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne. Les résultats que nous avons obtenus constituent donc une preuve supplémentaire à l'appui du fait que le spectre type du biphenyle n'est pas une preuve évidente d'une configuration coplaire des deux noyaux benzéniques.

Partie expérimentale.

1. *Bis(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle* (IV), $C_{18}H_{20}O_4Cl_2$. — Le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle (13,2 g) est mis en solution dans du dioxanne pur anhydre (300 cm³). On sature le mélange réactionnel agité par un courant rapide de gaz chlorhydrique sec. On refroidit le mélange réactionnel par un bain de glace. Durée de la saturation 4 heures. A ce stade on ajoute 22 cm³ de formol aqueux à 30 p. 100. On maintient le bain de glace pendant un demi-heure supplémentaire puis il est enlevé et l'agitation, à température ambiante est maintenue pendant un certain temps. Le ballon réactionnel bien bouché est abandonné une nuit à température ambiante. Il est versé ensuite sur de l'eau glacée agitée. Le produit chlorométhylé précipite sous forme d'une matière résineuse ; il est extrait *immédiatement* au

⁽³¹⁾ G. H. BEAREN, D. M. HALL, M. S. LESSLIE et E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1952, 855.

benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées soigneusement, mais *uniquement* à l'eau, jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis elles sont séchées rapidement sur du sulfate de sodium anhydre. La presque totalité du benzène est éliminée par distillation sous pression réduite. Par évaporation lente, le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (IV) cristallise sous forme d'aiguilles prismatiques blanches, accompagnées de traces de résines jaunâtres que l'on élimine en le lavant à l'éther. Rdt : 80 p. 100. Le produit brut ainsi obtenu est déjà très pur. F : 152°-153°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 59,0 ; H, 5,8 ; Cl, 18,5. — *Calc.* : C, 58,2 ; H, 5,43 ; Cl, 19,10.

Le dérivé chlorométhylé est obtenu pur par plusieurs recristallisations dans du benzène. F : 161°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 58,5 ; H, 5,4. — *Calc.* : 58,22 ; H, 5,43.

2. *Tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne* (V), $C_{18}H_{20}O_5$. — Le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (11 g), en solution dans de l'acide acétique aqueux (acide acétique cristallisable : 140 cm³ ; H₂O, 30 cm³) est porté à reflux pendant 2 heures. Au refroidissement du mélange réactionnel, l'époxyde (V) précipite sous forme de belles paillettes incolores, brillantes. Rdt : 70 p. 100. Il est purifié par recristallisation dans du benzène. F : 256°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,6 ; H, 6,4. — *Calc.* : C, 68,33 ; H, 6,37.

3. *Étude cinétique de la réaction.* — Elle a été menée de façon identique à celle décrite pour la chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle.

TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSES RÉALISÉES A PARTIR DU *bis*(CHLOROMÉTHYL)-2-2' TÉTRAMÉTHOXY-4-5-4'-5' BIPHÉNYLE

Les synthèses réalisées à partir du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle peuvent être classées en deux groupes.

I. Les synthèses classiques mettant en jeu uniquement la mobilité des chlores des groupements chlorométhylés, synthèses de tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyles substitués en 2-2'.

II. Les synthèses particulières mettant en jeu la structure même du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, à savoir, la position ortho-ortho' des groupements chlorométhylés.

Ont été ainsi préparés :

a) par édification d'un cycle supplémentaire à six atomes de carbone dans la molécule initiale, le tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène et dérivés ;

b) par édification d'un cycle supplémentaire à sept atomes de carbone dans la molécule initiale :

la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cyclo heptadiénone-6 et dérivés ;

le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène et dérivés, en particulier :

le N-N-diméthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène,

le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiényl-6 carbamate d'éthyle, isomères ou dérivés de produits cytostatiques connus.

CHAPITRE PREMIER

Réactions classiques.

Dérivés de substitution

du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle.

On a classé parmi les réactions classiques celles qui avaient été déjà étudiées sur les dérivés chlorométhylés du noyau benzénique et qui ont donné les résultats escomptés. Ainsi :

1° *l'hydrogénation* a donné, comme attendu, le diméthyl-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (VI). Le rendement en produit hydrogéné est de 80 p. 100 lorsqu'on utilise l'hydrure double de lithium et d'aluminium mélangé à de l'hydrure de lithium, en solution dans du tétrahydrofurane anhydre à ébullition (*) ; en revanche, il devient très faible lorsqu'on opère par l'hydrogène moléculaire en solution dans de l'éthanol à 95°, en présence de nickel de Raney, à température et pression ordinaires, le produit d'hydrogénation étant accompagné alors d'une quantité non négligeable du di(éther-oxyde) éthylique du bis-(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (IX). Le dérivé dihydrogéné se présente, par recristallisation dans du méthanol, sous forme d'aiguilles prismatiques fondant à 117° ;

2° *l'hexaméthylène tétramine (Réaction de Sommelet)* s'additionne sur le bis(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle, à

(*) Le tétrahydrofurane s'est avéré un excellent solvant réactionnel ⁽³²⁾ ⁽³³⁾.

⁽³²⁾ A. E. FINHOLT, A. C. J. BOND et M. I. SCHLESINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1199.

⁽³³⁾ J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD et H. W. CARHART, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3664.

froid, en solution dans le chloroforme anhydre, pour donner le sel hexaminium correspondant. Cependant, ce dernier ne s'hydrolyse sous l'action de l'acide acétique aqueux que pour donner des traces de produit carbonylé, correspondant au *bis*(méthylal)-2-2'tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (VII) (*);

3° les condensations avec de l'acétate d'argent, l'éthylate de sodium conduisent, comme attendu, respectivement, avec un faible rendement — 15 p. 100 — au diester acétique (VIII), avec un très bon rendement, au di(éther-oxyde) éthylique (IX) du *bis*(méthylol)-2-2'tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle. La condensation effectuée en utilisant l'acétate de sodium n'a donné, aussi bien à chaud qu'à froid, que des résines.

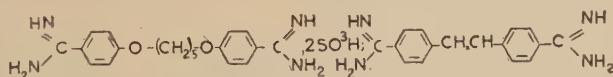
Le diol lui-même, en revanche, n'a pu être obtenu par hydrolyse directe de ses esters chlorhydriques ou acétiques. En effet, elle conduit au tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (*c, e*) oxépine (V);

4° le cyanure de potassium se condense sur le dérivé *bis*(chlorométhylé) pour donner avec un bon rendement, le *bis*(cyanométhyl)-2-2'tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (X), qui se présente sous forme de paillettes blanches, fondant à 145°.

Ce dernier conduit par hydrolyse acide, tout à fait normalement au diamide correspondant (XI). Celui-ci n'a pu être hydrolysé en diacide.

En revanche, le dinitrile sous l'action des alcalis se cyclise suivant la réaction de Ziegler en donnant le tétraméthoxy-2-3-9-10 cyano-5 imino-6 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène (XII) (**), insoluble à froid dans l'éthanol et fondant à 242°.

Enfin, connaissant l'action bactéricide de certaines diamidines, telles que ^(36, 37):



(*) Le faible rendement en composé carbonylé n'est point surprenant; en effet, il a été impossible de préparer les aldéhydes à partir de composés (halogénométhylés) en ortho ⁽³⁴⁾ ainsi qu'à partir du *bis*(bromométhyl)-2-2' biphényle ⁽³⁵⁾.

⁽³⁴⁾ J. H. WOOD, C. C. TUNG, M. A. PERRY et R. E. GIBSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2992.

⁽³⁵⁾ S. J. ANGYAL, P. J. MORRIS, J. R. TETAZ et J. G. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2141.

(**) Une cyclisation interne analogue, suivant la réaction de Ziegler, a été étudiée à propos du *bis*(cyanométhyl)-2-2' biphényle par J. Kenner et F. G. Turner ⁽³⁸⁾.

⁽³⁶⁾ J. N. ASHLEY, H. J. BARBER, A. J. EWINS, G. NEWBERRY et A. D. H. SELF, *J. Chem. Soc.*, 1942, 103.

⁽³⁷⁾ F. J. BAUDELIN et J. V. TUSCHHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4271.

⁽³⁸⁾ J. KENNER et E. G. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 2110.

en vue de préparer la diamidine correspondant au *bis*(cyanométhyl)-2-2-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle on a cherché à obtenir l'imino-éther correspondant. L'action de l'éthanol absolu, saturé de gaz chlorhydrique sec, à froid, sur le dinitrile s'est soldée par un échec, le dinitrile est resté inaltéré.

Par action du cuivre, du zinc ou du sodium sur le *bis*(chlorométhyl)-2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle il nous a été impossible d'obtenir un produit défini et en particulier le tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène; de même, quelles que furent les conditions employées, le magnésium est resté sans action sur le composé chlorométhylé.

L'oxydation du *bis*(chlorométhyl)-2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle par le permanganate de potassium en solution aqueuse, en présence de carbonate de sodium, ainsi que l'oxydation par le nitrate de cuivre, en milieu nitrique dilué (méthode de Lauth-Grimaux) conduisent au tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne (V).

Ce résultat n'a rien de surprenant; en effet, on a vu que le dérivé chlorométhylé est extrêmement instable à une solution aqueuse, acide ou basique, qui provoque son hydrolyse avec déshydratation simultanée en époxyde du *bis*(méthylol)-2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle.

Partie expérimentale.

1. **Diméthyl-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle** (VI), $C_{18}H_{22}O_4$. — A 10 cm³ de tétrahydrofurane bouillant, contenant de l'hydrure double de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$: 0,20 g), mélangés à de l'hydrure de lithium (LiH : 0,20 g) on ajoute une solution tétrahydrofurannique de *bis*(chlorométhyl)-2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (1,9 g pour 50 cm³ de tétrahydrofurane anhydre). La vitesse d'addition est telle que le tétrahydrofurane reste à ébullition. Après l'addition, le mélange réactionnel est maintenu à reflux, au bain-marie, pendant 3 heures. Après refroidissement, il est versé dans de l'eau glacée, acidulée par de l'acide sulfurique. Après décomposition des hydrures, la solution aqueuse est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le produit brut cristallise souillé d'une matière résineuse.

Par recristallisation dans du méthanol le diméthyl-2-2'-tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle se présente sous forme d'aiguilles blanches prismatiques. Rdt: 80 p. 100. F: 117°.

Anal.: Tr. p. 100: C, 71,6; H, 7,45. — Calc.: C, 71,5; H, 7,33.

2. **Réaction de Sommelet.** — a) CONDENSATION AVEC L'HEXAMÉTHYLÈNE TÉTRAMINE. — Une solution du dérivé *bis*(chlorométhylé) (1,24 g) dans du chloroforme anhydre est ajoutée à une solution d'hexaméthylène tétramine (1 g) dans du chloroforme pur, anhydre (11 cm³). Le mélange réactionnel soigneusement bouché est abandonné pendant plusieurs jours à température ambiante. Le sel hexaminium précipite sous forme de belles aiguilles blanches. Elles sont essorées et lavées à l'éther. Rdt : 80 p. 100. Elles se décomposent sans fondre vers 220° C.

b) HYDROLYSE DU SEL HEXAMINIUM OBTENU. — Le sel hexaminium (0,5 g) est porté à reflux pendant 1 heure avec 5 cm³ d'acide acétique aqueux (une partie d'acide pour une partie d'eau, en volumes). Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau ; la solution aqueuse est extraite au chloroforme ; les solutions chloroformiques réunies, lavées soigneusement sont séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, il reste quelques centigrammes d'un produit solide, fondant vers 200° (C₁₈H₁₈O₆ (VII), F : 215°) et donnant un précipité rouge brique avec la dini.rophénylhydrazone ; on en conclut à la présence de l'aldéhyde qui n'a pu être isolé à l'état pur.

3. **Diester acétique du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle** (VIII), C₂₂H₂₆O₈. — A une solution de *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (1,7 g) dans de l'acide acétique cristallisable (50 cm³) on a ajouté à température ordinaire, 1,8 g d'acétate d'argent pur. La réaction est instantanée. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant un quart d'heure supplémentaire, puis versé dans de l'eau et extrait au benzène. Les solutions benzéniques réunies sont séchées rapidement sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, il reste un produit visqueux qui cristallise très lentement et partiellement. Le diester acétique du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, purifié par recristallisation dans du méthanol, donne des prismes incolores. Rdt : 15 p. 100. F : 99°-100°.

Anal. : Tr. p. 100 C, 63,0 ; H, 6,4. — Calc. : C, 63,14 ; H, 6,26.

4. **Di(éther-oxyde)-éthylique du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle** (IX), C₂₂H₃₀O₆. — 1 g de *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle est ajouté au mélange refroidi de 0,2 g de sodium dans 50 cm³ d'éthanol anhydre. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant plusieurs heures, puis versé dans de l'eau. Il s'y forme un précipité floconneux qui est essoré. Il est constitué par un mélange du di(éther-oxyde) éthylique et de l'époxyde du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle. Les produits sont séparés en reprenant le produit de la réaction par de l'éther ; l'éther-oxyde éthylique y est très soluble, tandis que l'époxyde ne l'est pratiquement pas. Le di(éther-oxyde) éthylique du *bis*(méthylol)-2-2' tétra-

méthoxy-4-5-4'-5' biphényle est obtenu cristallisé (avec une molécule d'éther) en houppes d'aiguilles blanches par évaporation du solvant. Rdt : 70-80 p. 100. F : 74°-75°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,5 ; H, 8,5. — Calc. : C, 67,21 ; H, 8,67.

5. *Bis(cyanométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle* (X), $C_{20}H_{20}O_4N_2$. — Le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (4,0 g), en solution dans de l'acétone (160 cm³), est ajouté goutte à goutte à une solution bouillante hydroalcoolique de cyanure de potassium (KCN : 1,7 g ; éthanol à 95° : 10 cm³ ; H₂O : 4 cm³). L'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu à reflux. Durée totale du reflux : 2 heures. La réaction terminée, le solvant réactionnel est réduit au quart de son volume initial par distillation. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau agitée. Le nitrile brut précipite. F : 140°. Rdt : 90 p. 100. Le *bis*(cyanométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle est purifié par recristallisation dans de l'éthanol. Rdt : 60 p. 100. F : 145°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,2 ; H, 5,85. — Calc. : C, 68,16 ; H, 5,72.

6. *Diamide* (XI), $C_{20}H_{24}O_6N_2$. — Une suspension du dinitrile (0,95 g) dans de l'acide acétique anhydre (10 cm³) est saturée à 0° par un rapide courant de gaz chlorhydrique sec. Le mélange réactionnel est abandonné à 10° C pendant une semaine. Le solide est devenu translucide et s'est pris en masse. Les cristaux essorés sont redissous dans un petit peu d'eau qui est rendue basique par de l'ammoniaque. L'amide ne précipite pas. La solution aqueuse est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies sont lavées jusqu'à neutralité des eaux de lavage, séchées rapidement sur sulfate de sodium. Après élimination du chloroforme, l'amide cristallise en longues aiguilles soyeuses. Elle est purifiée par recristallisation dans du méthanol, houppes d'aiguilles blanches. Rdt : 60 p. 100. F : 237°-238°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 61,8 ; H, 6,35. — Calc. : C, 61,84 ; H, 6,23.

7. *Tétraméthoxy-2-3-9-10 cyano-5 imino-6 dibenzo (a, c), cycloheptadiène* (XII), $C_{20}H_{20}O_4N_2$. — a) Le mélange réactionnel constitué par le dinitrile (0,55 g), de la potasse en pastilles (1 g), de l'éthanol à 95° (3 cm³) et de l'eau (1 cm³) est porté à reflux pendant 4 heures. Il y a formation d'un précipité cristallin jaune. Le dégagement d'ammoniac est très faible. Après refroidissement du mélange réactionnel, le solide est essoré. Rdt : 85 p. 100.

La cétimine obtenue est purifiée par recristallisation dans de l'éthanol à 95°. F : 242°.

b) Une solution de dinitrile (1 g) dans de l'éthanol absolu (15 cm³) — contenant une trace d'éthylate de sodium — est portée à reflux pendant 1 heure. Un dépôt cristallin se forme déjà au bout d'un quart d'heure de reflux. Après refroidissement, le mélange réactionnel est essoré. Le tétraméthoxy-2-3-9-10 cyano-5 imino-6 dibenz (a, c) cycloheptadiène est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif. F : 242°.

CHAPITRE II

Étude des produits d'oxydation du tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne.

Le tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne (V), stable à une solution aqueuse de permanganate de potassium à ébullition, additionnée de carbonate de sodium, se comporte d'une façon particulière à l'oxydation acétochromique en donnant, suivant les conditions de la réaction, soit le *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (VII), soit la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 (XIII), soit un mélange des deux.

Le *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle donne par hydrogénation le *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (XIV).

En ce qui concerne le *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (VII), il est obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, par action du bichromate de potassium sur l'époxyde (V), en solution dans de l'acide acétique dilué à ébullition. L'aldéhyde ainsi obtenu donne une dioxime, et une *bis*(phénylhydrazone).

L'aldéhyde obtenu présente la propriété inattendue d'être réfractaire à l'oxydation. Ainsi :

a) le *permanganate de potassium*, en solution aqueuse en présence de carbonate de potassium, ne l'attaque pas ;

b) le *nitrate d'argent*, en suspension dans un mélange d'éthanol et d'eau, en présence de baryte (39) est resté inopérant ;

c) l'*eau oxygénée* à 110 volumes, en milieu basique, n'a point donné de produit bien défini ;

d) en revanche, le *bichromate de sodium*, en milieu acétique glacial, à ébullition, conduit de façon inattendue, avec un rendement de 30 p. 100, à la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 (XIII).

(39) M. DELÉPINE et P. BONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1909 [4], 5, 879.

De même le *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle ne subit pas certaines réactions communes aux aldéhydes. Ainsi :

a) sous l'influence de la potasse aqueuse il ne donne point lieu à la réaction de Cannizzaro ;

b) par action du cyanure de potassium, il ne donne point naissance à la benzoïne correspondante.

Cette inhibition vis-à-vis de l'action du cyanure de potassium est due à la présence des radicaux méthoxy. Un phénomène analogue s'observe avec l'aldéhyde vératrique qui ne fournit la benzoïne correspondante qu'avec un très faible rendement.

Si les réactions citées précédemment se sont avérées négatives, en revanche, une réaction importante, qui se trouve au point de départ de la synthèse du tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène, a donné un résultat positif, à savoir, la réduction du *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, réalisée par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, mélangé à de l'hydrure de lithium, en solution dans du tétrahydrofurane à ébullition ; elle conduit avec un bon rendement, 70 p. 100, au diol correspondant (XIV). Ce glycol cristallise avec une demi-molécule d'eau et donne des cristaux fondant à 128° (*). La demi-molécule d'eau est conservée à la recristallisation dans du benzène, du toluène. La formule du glycol est vérifiée par : a) l'action de l'anhydride acétique qui conduit au diester acétique du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle ;

b) l'acide sulfurique dilué, à chaud, conduit à la tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (c, e) oxépinne.

Le produit obtenu est très soluble à froid dans le méthanol, l'éthanol, le chloroforme ; il est peu soluble à froid dans le benzène, le toluène, le xylène, beaucoup plus à chaud.

Le diol a été obtenu anhydre par fusion à 130°, opération délicate, car il se déshydrate très facilement plus loin en époxyde correspondant. Il fond anhydre à 137°.

En ce qui concerne la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 (XIII) (**), elle est obtenue en oxydant l'époxyde par un gros excès de bichromate (10 parties de bichromate de sodium pour 1 partie d'époxyde) en solution dans de l'acide acétique cristallisable, à ébullition. Après divers traitements et recristallisation dans de l'anisole, elle est obtenue pure, avec un rendement de 30 p. 100, sous forme de lon-

(*) Le diol hydraté a été utilisé pour toutes les synthèses ultérieures.

(**) La tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 obtenue est, très vraisemblablement, la même que celle qui a été préparée par K. Brass et R. Stroebel (F = 258°) (*), ainsi que par A. Olivério (*).

(*) K. BRASS et R. STROEBEL, *Ber.*, 1930, **63**, 2617.

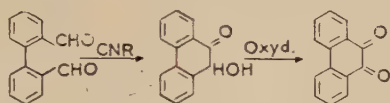
(*) A. OLIVÉRIO, *Rend. Seminar facolta sci. univ. Cagliari*, 1934, **4**, 126-129 ; d'après C. A., 1937, **31**, 4976°.

gues aiguilles brun rouge, soyeuses, fondant à 262°. La quinone obtenue est pratiquement insoluble à froid et à chaud dans tous les solvants usuels.

La structure *o*-quinonique du produit a été vérifiée, d'une part, par l'action de l'*o*-phénylène diamine qui conduit à la quinoxaline correspondante (en revanche il a été impossible d'obtenir l'oxime et la phénylhydrazone), d'autre part, par le spectre infra-rouge qui possède une bande caractéristique à 1662 cm⁻¹ (⁴⁰).

Comme nous l'avons signalé, la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 résulte de l'oxydation du dialdéhyde biphenylique formé dans un premier stade par l'action du bichromate de sodium en solution acétique sur l'époxyde.

Cette cyclisation par oxydation en milieu acide est inattendue et son mécanisme est différent de celui de la réaction mise en œuvre par Mayer (⁴³) pour effectuer la synthèse de la phénanthrène quinone à partir du dialdéhyde *o* *o*'-biphenylique. Cet auteur réalise d'abord une benzoïnation intramoléculaire; le cétole dihydrophénanthrénique qui prend naissance est ensuite oxydé en quinone.



Or, comme nous l'avons vu, le *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle ne subit pas de réaction de benzoïnation (*).

Partie expérimentale.

1. *Bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (VII), C₁₈H₁₈O₆. — L'éther-oxyde (V) (4,60 g), en solution dans de l'acide acétique dilué (H₂O : 30 cm³; CH₃COOH glacial : 280 cm³) est porté à reflux pendant 3 heures avec du bichromate de potassium (4 g). Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans une grande quantité d'eau, l'aldéhyde précipite. L'aldéhyde est purifié par recristallisation dans du

(⁴⁰) M. L. JOSIEN et N. FUSON, *Bull. Soc. Chim.* 1952, 389.

(*) Dans la littérature, on signale le réarrangement d'un dihydro-5-7 dibenz (*c*, *e*) oxépinne en dérivé du phénanthrène, à savoir, le réarrangement du dihydro-5-7 dibenz (*c*, *e*) oxépinne en dihydro-9-10 phénanthrol-9, par action de l'amidure de potassium, au sein de l'ammoniac liquide, donc, cette fois, en milieu basique (⁴⁴).

(⁴³) Fritz MAYER, *Ber.*, 1912, 45, 1105.

(⁴⁴) A. J. WEINHEIMER, S. W. KANTER et Ch. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 1953, 18, 801.

xylène. Rdt : 60 o/o. Les cristaux sont très légèrement jaunes quand il est pur. F : 215°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,3, 65,6 ; H, 5,75, 5,70. — *Calc.* : C, 65,44 ; H, 5,49.

a) DIOXIME : $C_{18}H_{20}O_6N_2$. — L'aldéhyde (0,20 g) en solution dans de l'éthanol à 95° (60 cm³) est porté à reflux pendant 10 heures avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 g. de chlorhydrate pour 100 cm³ d'eau contenant du bicarbonate de sodium). L'oxime est purifiée par recristallisation dans du méthanol ; aiguilles incolores. F_{inst} : 295°-296°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 60,0 ; H, 5,9. — *Calc.* : C, 60,0 ; H, 5,6.

b) Bis(PHÉNYLHYDRAZONE) : $C_{30}H_{30}O_4N_4$. — Une solution de dialdéhyde dans un mélange d'éthanol à 95° et d'acide acétique (2 parts d'alcool pour 1 part d'acide) est additionnée de phénylhydrazine (excès). Le mélange réactionnel est maintenu pendant une demi-heure au bain-marie à ébullition. De longues aiguilles rose pâle de phénylhydrazone précipitent au refroidissement. Elles sont essorées, lavées à l'éthanol, à l'éther. F_{inst} : 263°-264°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,1 ; H, 5,65. — *Calc.* : C, 70,56 ; H, 5,92.

2. **Tétraméthoxy-2 3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 (XIII)**, $C_{18}H_{16}O_6$. — Un mélange d'époxyde (V) (3 g), de bichromate de sodium (30 g) et d'acide acétique glacial (100 cm³) est porté à doux reflux pendant 1 heure. Au cours de la réaction, il se forme très rapidement un produit brun insoluble. Après refroidissement, le mélange réactionnel est additionné d'eau, le solide essoré. La quinone brute se présente ainsi sous forme d'un solide brun soyeux, à éclat métallique. A fin de purification, elle est agitée avec un mélange de chloroforme et d'eau — en quantités nécessaires — jusqu'à ce que toute la matière organique soit passée dans la phase chloroformique, qui est alors rouge foncé. La phase organique est décantée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. La quinone ainsi obtenue renferme une molécule d'eau de cristallisation. F : 262°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,9 ; H, 5,3. — *Calc.* : C, 62,4 ; H, 5,24.

L'échantillon analytique a été obtenu par chromatographie sur alumine (éluant chloroforme). La quinone anhydre est obtenue par recristallisation de la quinone hydratée dans de l'anisole. Longues aiguilles soyeuses, rouge très foncé. F : 262°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,7 ; H, 4,9. — *Calc.* : C, 65,84 ; H, 4,91.

a) QUINOXALINE : $C_{24}H_{20}O_4N_2$. — Une solution d'*o*-phénylène-diamine dans de l'acide acétique glacial est ajoutée à une solution bouil-

lante de tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 dans de l'acide acétique glacial. Le mélange réactionnel est maintenu au bain-marie à ébullition pendant quelques minutes. De longues aiguilles soyeuses, jaune d'or de quinoxaline précipitent au refroidissement de la solution acétique. La quinoxaline est purifiée par recristallisation dans de l'acide acétique. F : 276°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,1 ; H, 5,1 ; N, 7,1. — *Calc.* : C, 71,98 ; H, 5,03 ; N, 7,0.

3. *Bis(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle* (XIV), $C_{18}H_{22}O_6$. — A 20 cm³ de tétrahydrofurane anhydre, contenant de l'hydrure double de lithium et d'aluminium (0,4 g), mélangé à de l'hydrure de lithium (0,4 g) portés à ébullition, on ajoute, en agitant, une solution de dialdéhyde (1 g) dans du tétrahydrofurane anhydre (170 cm³). Le mélange réactionnel est maintenu à doux reflux, au bain marie pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée, acidulée par de l'acide sulfurique ; la solution aqueuse est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies, lavées à l'eau, sont séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le diol brut cristallise. Il est purifié par recristallisation dans du toluène d'où il cristallise avec une demi-molécule d'eau. F : 128°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,9 ; H, 7,16. — *Calc.* : C, 62,9 ; H, 7,0.

Chauffé avec précaution à 129°, le diol précédent recristallise anhydre. F : 136°-137°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,5 ; H, 6,7. — *Calc.* : C, 64,65 ; H, 6,63.

Ce diol est très soluble à froid, dans l'éthanol, le méthanol, très soluble à chaud dans le benzène, le toluène, beaucoup moins à froid.

a) DIESTER ACÉTIQUE DU *bis(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle* (VIII) : $C_{22}H_{26}O_8$. — On porte à ébullition pendant 5 minutes un mélange d'anhydride acétique et de *bis(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle*, en solution dans de la pyridine anhydre. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé sur de la glace. La solution aqueuse, acidulée par de l'acide chlorhydrique, est extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant le diester acétique cristallise. Il est purifié par recristallisation dans du méthanol. F : 99°-100°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,3 ; H, 6,3. — *Calc.* : C, 63,15 ; H, 6,26.

CHAPITRE III

Synthèse de dérivés phénanthréniques.

Nous avons cherché à obtenir le tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène directement à partir du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle. Tous ces essais se sont soldés par des échecs ; en effet, comme nous l'avons vu (chapitre premier) le dérivé *bis*(chlorométhylé) par action du sodium, du cuivre, du zinc n'a conduit qu'à des résines ; le magnésium est resté absolument sans action sur ce dérivé.

Le phényllithium n'a donné que des traces de tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène. la majeure partie du produit de la réaction étant constituée par un solide blanc mal défini. Ce résultat était attendu, et n'a fait que confirmer l'existence d'un mécanisme de réaction différent, suivant qu'il s'agit de l'action du phényllithium sur un dérivé bromé ou chloré étudié par Georges Wittig et Heinz Witt ⁽⁴⁵⁾.

Nous avons donc cherché une autre voie d'accès au tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène. Cet hydrocarbure a été obtenu, dans de bonnes conditions, en passant par l'intermédiaire du *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (XIV).

En effet, ce glycol a donné quantitativement, à l'état pratiquement pur, par action du tribromure de phosphore, le *bis*(bromométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (XV). Celui-ci réagit, comme attendu, avec un excellent rendement, sur le phényllithium pour donner le tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène (XVI) fondant à 178°-179° (*) et donnant un picrate qui se présente sous forme d'aiguilles brunes soyeuses, fondant à 132°-133°.

Chauffé à 200° dans de la tétraline anhydre, en présence de palladium sur charbon actif, il a pu être déshydrogéné en phénanthrène correspondant (XVII), ce dernier n'a pu être isolé à l'état pur lui-même, mais il a été obtenu sous forme de monopicrate, isolé très aisément en solution éthanolique sous forme d'aiguilles prismatiques, rouge brique, fondant à 206°-208°.

D'autres dérivés phénanthréniques ont été obtenus à partir de la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 (XIII), laquelle, par action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, conduit avec un bon rendement (50-60 p. 100) au tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10

(45) G. WITTIG et H. WITT, *Ber.*, 1941, **74**, 1474.

(*) H. Erdtmann signale un point de fusion de 174°-175° ⁽⁴⁶⁾.

(46) Holger ERDTMANN, *Ann.*, 1933, **505**, 195.

dihydroxy-9-10 phénanthrène (XVIII). La constitution glycolique de ce dernier est vérifiée par les faits suivants : a) il est insoluble dans la soude ;

b) il réagit très aisément sur l'anhydride acétique pour donner quantitativement le diacétate correspondant (XIX).

Partie expérimentale.

1. *Bis(bromométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle* (XV), $C_{18}H_{20}O_4Br_2$. — Le tribromure de phosphore (1 cm^3) est introduit dans une suspension de *bis*(méthylol)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (XIV) ($1,10\text{ g}$) dans du benzène anhydre (50 cm^3), maintenu à température ambiante. Il y a échauffement du mélange réactionnel ; celui-ci est agité pendant un quart d'heure environ à température ambiante, puis il est porté à 60°C , et maintenu à cette température pendant un quart d'heure supplémentaire. Le mélange réactionnel refroidi est versé dans de l'eau glacée et extrait au benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées *soigneusement* et *uniquement* à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis séchées rapidement sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le *bis*(bromométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle cristallise en aiguilles blanches, prismatiques, brillantes, accompagnées de traces d'un produit visqueux. Le rendement en dérivé *bis*(bromométhylé) brut, fondant à $183^\circ\text{--}184^\circ$, donc pratiquement pur, est pratiquement quantitatif.

Il est purifié par recristallisation dans du toluène. Aiguilles prismatiques blanches. Rdt : $50\text{ p. }100$. $F_{\text{inst}} : 183^\circ\text{--}184^\circ$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, $47,4$; H, $4,3$. — Calc. : C, $46,98$; H, $4,38$.

2. *Tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène* (XVI), $C_{18}H_{20}O_4$. —

a) Le phényllithium a été préparé en solution étherée par action du lithium métallique sur du bromobenzène (éther anhydre 15 cm^3 , bromobenzène $1,2\text{ g}$, lithium en morceaux $0,1\text{ g}$). La réaction a été conduite sous azote, préalablement débarrassé de l'oxygène qu'il pouvait éventuellement contenir.

b) La solution étherée de phényllithien fraîchement préparé est ajoutée, sous azote, lentement à une solution agitée de *bis*(bromométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle ($1,1\text{ g}$) dans du tétrahydrofurane anhydre (50 cm^3). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis porté à ébullition 1 heure supplémentaire. Pendant toute la durée de la réaction, le mélange réactionnel est maintenu sous azote. Après refroidissement, il est versé dans de l'eau glacée, acidulée par de l'acide sulfurique, puis extrait au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies sont lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le

tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène brut cristallise. Il est purifié par recristallisation dans du méthanol. Belles aiguilles blanches prismatiques. Rdt : 98 p. 100. F_{inst} : 178°-179°5.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,8 ; H, 6,7. — *Calc.* : C, 71,97 ; H, 6,71.

Picrate (solution méthanolique). — Longues aiguilles brunes, très soyeuses. F : 132°-133°.

3. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène** (XVII), $C_{18}H_{18}O_4$. — Une solution de tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 phénanthrène (0,5 g) dans de la tétraline anhydre (15 cm³) est portée à reflux pendant 2 heures, en présence de palladium sur charbon actif à 5 p. 100 (0,5 g). Le mélange réactionnel est filtré bouillant. La substance minérale est extraite au benzène bouillant. Les solutions organiques sont réunies et les solvants éliminés par distillation sous pression réduite. Le résidu de la distillation est purifié par chromatographie sur alumine, ce qui permet d'isoler un produit visqueux, cristallisant mal, constitué par du tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène brut.

Picrate. — Il se forme très aisément en solution dans du méthanol. Aiguilles prismatiques brillantes, brun brique. F : 206°-208°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 54,7 ; H, 4,32. — *Calc.* : C, 54,65 ; H, 4,01.

4. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 dihydroxy-9-10 phénanthrène** (XVIII), $C_{18}H_{20}O_6$. — La tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 (XIII) (2,2 g), solide, est introduite par petites portions dans du tétrahydrofur anhydre à ébullition (150 cm³) agité et contenant de l'hydrure double de lithium et d'aluminium (0,8 g) mélangé à de l'hydrure de lithium (0,8 g). La coloration brune de la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 disparaît très rapidement. Le mélange réactionnel est maintenu agité au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Après refroidissement, il est versé dans de l'eau glacée, acidulée par de l'acide acétique, afin de décomposer les hydrures métalliques. La solution aqueuse est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies sont extraites à l'eau, à la soude diluée, à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séchées rapidement sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, le tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 dihydroxy-9-10 phénanthrène cristallise en houppes mélangé à un peu de phénanthrène quinone n'ayant pas réagi. Le produit brut est dissous dans le benzène à ébullition. La tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 cristallise la première au refroidissement ; elle est éliminée par filtration. Les cristaux rose pâle de tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 dihydroxy-9-10 phénanthrène se déposent par la suite. Rdt : 50-60 p. 100. F_{inst} : 202°-203°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,0 ; H, 6,3. — *Calc.* : C, 65,04 ; H, 6,07.

5. *Diester acétique du tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 dihydroxy-9-10 phénanthrène* (XIX), $C_{22}H_{24}O_8$. — On porte à reflux pendant 15 minutes une solution de tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 dihydroxy-9-10 phénanthrène (0,1 g) et d'anhydride acétique (2 cm³) dans de la pyridine anhydre (5 cm³). Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau. La solution aqueuse, acidulée par de l'acide chlorhydrique, est extraite au benzène. Par élimination du solvant le diester acétique cristallise déjà très pur. F : 205°-206°. Il est purifié par recristallisation dans du méthanol. Aiguilles blanches brillantes.

Le diester acétique fond à 206° puis, à cette température, se resolidifie instantanément pour fondre à nouveau à 215°-217°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,10 ; H, 6,06. — *Calc.* : C, 63,46 ; H, 5,77.

Picrate. — Il est obtenu très aisément en solution dans du méthanol où il cristallise en aiguilles soyeuses brunes fondant à 198°-200°.

CHAPITRE IV

Synthèse de dérivés de la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6.

La cyclisation du *bis*(cyanométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle en tétraméthoxy-2-3-9-10 cyano-5 imino-6 dibenzo (a, c) cycloheptadiène (XII), suivant la réaction de Ziegler, qui se produit sous l'influence de la potasse hydroalcoolique à ébullition, ou par ébullition en solution dans de l'éthanol absolu, en présence de traces d'éthylate de sodium, a été décrite (chap. premier).

Le cyano-imino dérivé obtenu s'hydrolyse par action de l'acide sulfurique concentré à froid, avec un bon rendement, en acide tétraméthoxy-2-3-9-10 imino-6 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-carboxylique-5 (XX), fondant à 217°-218°. Ce dernier, sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué, à chaud, subit une hydrolyse en cétone correspondante, accompagnée d'une décarboxylation, et conduit avec un rendement convenable à la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 (XXI) (*) ; elle cristallise dans de l'acide acétique glacial en aiguilles blanches brillantes, fondant à 259°. Celle-ci, oxydée par de l'anhydride sélénieux en excès, au sein de l'anhydride acétique à ébul-

(*) J. Kenner et E. G. Turner (22) ont obtenu la dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 par une méthode analogue.

lition, conduit, avec un rendement de 30 p. 100, par une contraction de cycle, à la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 ; le tropolone correspondant n'a pu être isolé.

Ce résultat ne nous a point surpris. En effet, Takeo Sakan et Masao Nakazaki ⁽⁴⁷⁾ obtiennent un mélange de phénanthrène-quinone-9-10 (0,22 g) et de dibenzotropolone (0,18 g) en oxydant la dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 (5 g) par de l'anhydride sélénieux.

Partie expérimentale.

Comme il a été signalé, la cyclisation du *bis*(cyanométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (X) en cyano-imino dérivé (XII) a été décrite dans le chapitre premier (p. 430) ; nous n'y revenons pas.

1. Acide tétraméthoxy-2-3-9-10 imino-6 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-carboxylique-5 (XX), $C_{20}H_{21}O_6N$. — Le cyano-imino dérivé (XII) (2,2 g) est ajouté par petites portions à de l'acide sulfurique concentré (30 cm³), le mélange réactionnel étant refroidi, de façon à éviter tout échauffement.

La solution est abandonnée à température ambiante pendant 20 heures, puis elle est versée sur de la glace. La solution aqueuse acide obtenue est limpide ; elle est amenée à basicité par addition d'une solution aqueuse diluée de lessive de soude. Au cours de l'opération, la solution est maintenue à basse température par addition de glace (le sel de sodium de l'acide est assez peu soluble dans l'eau). La solution aqueuse basique est extraite au benzène, puis, amenée à neutralité, elle est extraite au chloroforme. Les solutions chloroformiques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant l'imino-acide cristallise en très fines aiguilles incolores. Rdt : 70 p. 100. Il a été purifié par recristallisation dans le chloroforme. F : 217°-218°. L'imino-acide ainsi obtenu est insoluble à chaud et à froid dans l'éther, l'éther de pétrole, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone ; il est soluble à chaud et à froid dans le benzène ; il est soluble à chaud dans le chloroforme, beaucoup moins à froid.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,3 ; H, 6,0. — *Calc.* : C, 64,68 ; H, 5,70.

La présence d'azote a été vérifiée.

2. Tétraméthoxy-2-3-9-10 'dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 (XXI), $C_{19}H_{20}O_5$ — L'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 imino-6 dibenzo (a, c)

⁽⁴⁷⁾ TAKEO SAKAN et MASAO NAKAZAKI, *J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ.*, 1950, 1, n° 2 ; d'après *C. A.*, 1952, 46, 5636b.

cycloheptadiène-carboxylique-5 (1,4 g) est chauffé à reflux pendant 2 heures avec une solution d'acide chlorhydrique dilué (acide chlorhydrique pur : 57 cm³ ; eau : 19 cm³). Après refroidissement du mélange réactionnel, la cétone brute, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué est essorée. La cétone brute ainsi obtenue est assez pure. F : 250°-257°. Rdt : 70 p. 100. Elle est purifiée par recristallisation dans de l'acide acétique glacial. Aiguilles blanches brillantes. Rdt : 50-60 p. 100. F : 259°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,1 ; H, 6,8. — *Calc.* : C, 69,51 ; H, 6,09.

OXIME : C₁₉H₂₁O₅N. — Une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine pour 10 cm³ d'eau, contenant un peu de bicarbonate de sodium) est ajoutée à une solution de cétone (0,20 g) dans de l'éthanol à 95° (60 cm³). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 10 heures ; la solution filtrée est fortement concentrée, puis elle est abandonnée à 0°. L'oxime cristallise lentement. Elle est purifiée par recristallisation dans de l'éthanol à 95°. Aiguilles blanches soyeuses. F_{inst} : 189°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,2 ; H, 6,6. — *Calc.* : C, 66,46 ; H, 6,16.

3. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10** (XIII). C₁₈H₁₀O₆. — 5 cm³ d'anhydride acétique contenant la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 (0,15 g) et l'anhydride sélénieux (0,10 g) sont portés à reflux pendant 3 heures, au bain d'huile à 140°-150°. Le mélange réactionnel est filtré à ébullition. Au refroidissement, les aiguilles caractéristiques de la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène-quinone-9-10 se déposent. Elles sont recristallisées dans de l'anisole. F : 262°. Rdt : 30 p. 100.

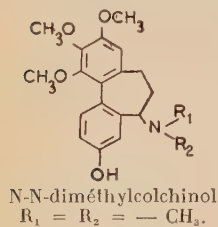
Le tropolone correspondant à la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiénone-6 n'a pu être isolé.

CHAPITRE V

Synthèse de dérivés du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène.

Dans ce chapitre on aborde des synthèses conduisant à des composés de structure analogue à celle du colchicol, substance de dégradation de la colchicine. En effet, comme il a été signalé, les amines synthétiques obtenues, à savoir le N-méthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène (XXIX) et le N-N-diméthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène (XXX) sont iso-

mères des éthers méthyliques du N-méthyl et du N-N-diméthylcolchinol, ne différant de ceux-ci que par la position d'un groupement méthoxy sur l'un des noyaux benzéniques, ainsi que par la position du radical aminé sur le cycle à sept atomes de carbone;



Dans la même série, ont été également synthétisés : le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptatriène- Δ^6 (XXXII), isomère de l'éther méthylique du déaminocolchinol et le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiényl-6 carbamate d'éthyle (XXXIII), composé dérivant du cytostatique synthétique (*), le dibenzo (*a, c*) cycloheptadiényl-6 carbamate d'éthyle.

En outre, l'hydrazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6 et le semicarbazide correspondant ont été préparés.

Nous diviserons cette série de synthèses en trois parties :

1^o Synthèse des acides tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6-6 et tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6, ainsi que de leurs esters éthyliques, hydrazide et semicarbazide correspondants.

2^o Synthèse des isomères et de dérivés de produits cytostatiques connus.

3^o Synthèse du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptatriène- Δ^6 .

En ce qui concerne l'ester éthylique de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6-6, il est obtenu, avec un rendement de 60 p. 100, par condensation du malonate d'éthyle disodé sur le *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, en solution dans du tétrahydrofurane anhydre à ébullition. Le diester obtenu se présente sous forme de cristaux prismatiques, incolores, fondant à 126°, solubles dans le méthanol, insolubles dans l'éther.

La potasse hydroalcoolique à ébullition le saponifie très rapidement en diacide correspondant (XXIII), lequel se présente sous forme d'une poudre blanche, fondant à 236°-237°.

Ce dernier se décarboxyle très aisément sous l'influence, de la chaleur, à 160°-170°, pour donner avec un rendement de 75 p. 100, l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6 (XXIV), qui se présente sous forme de fines aiguilles blanches, fondant à 214°-215°.

Son estérification est réalisée avec un rendement de 75 p. 100 par de l'éthanol absolu, en présence d'acide sulfurique. Il cristallise dans l'éthanol à 95° en prismes incolores, fondant à 158°-159°.

(*) Hans Lettré (13).

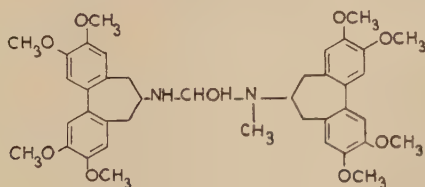
L'hydrazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6 (XXVI) a été obtenu avec un rendement de 65 p. 100 en portant à reflux pendant 32 heures une solution de l'ester éthylique correspondant dans de l'éthanol absolu en présence d'un gros excès d'hydrate d'hydrazine à 98 p. 100. Il se présente sous forme d'aiguilles blanches soyeuses, fondant à 186°-187°.

Le semicarbazide correspondant (XXXIV) a été préparé aisément, avec un rendement pratiquement quantitatif, par condensation de l'hydrazide avec de l'isocyanate de phényle, en solution dans du benzène anhydre à ébullition. Il se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline, fondant à 244°-245°.

En ce qui concerne les isomères et dérivés de cytostatiques connus, l'hydrazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6 se trouve au point de départ de leurs synthèses.

En effet, le N-méthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène (XXIX) a été obtenu partant de l'hydrazide qui est diazoté en azide correspondant (XXVII). Celui-ci, isolé sous forme d'un solide rose pâle, subit sous l'influence de la chaleur un réarrangement en isocyanate (XXVIII), avec perte d'une molécule d'azote. Ce dernier, enfin, est hydrogéné en amine secondaire par de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, mélangé à de l'hydrure de lithium. L'amine brute se présente sous forme d'une matière résineuse mélangée à un solide. Elle donne dans du méthanol un picrate cristallisant en beaux prismes rouges, très instables, se décomposant très rapidement à l'air en brunissant, correspondant au dipicrate, $C_{20}H_{25}O_4N \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, d'une part, et un picrate jaune d'or, correspondant au monopicrate, $C_{20}H_{25}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$, d'autre part ; le sulfamide correspondant, $C_{26}H_{29}O_6NS$, se présente sous forme de feuillets brillants. F_{inst} : 231°-232°.

L'amine pure n'a pu être isolée avec certitude ; en effet, à la recrystallisation (benzène, alcool, ...) on a toujours obtenu un solide blanc fondant à 228° qui correspondrait au produit secondaire (*) :



(*) Ce produit secondaire prendrait naissance lors de l'hydrogénation de l'isocyanate en amine secondaire ; en effet, l'addition de l'amine formée sur le produit encore non hydrogéné conduirait à une urée disubstituée, laquelle se trouverait ultérieurement hydrogénée en amino-alcool cité.

Par chromatographie sur alumine, on a isolé un produit visqueux jaunâtre qui semble correspondre au N-méthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène.

Le N-N-diméthylaminotétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène (XXX) est obtenu avec un bon rendement en méthylant le N-méthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène brut par un mélange de formol et d'acide formique. L'amine tertiaire se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 113°-114° et donnant un monopicrate jaune d'or. Elle est très soluble dans les solvants usuels à froid : méthanol, éthanol, benzène, éther ; elle est insoluble dans l'éther de pétrole à chaud et à froid.

Le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiényle-6 carbamate d'éthyle (XXXIII) est obtenu également à partir de l'hydrazide (XXVI), par l'intermédiaire de l'azide correspondant, ce dernier étant transformé en uréthane par ébullition en solution dans de l'éthanol absolu. Le carbamate d'éthyle ainsi obtenu, purifié par recristallisation dans du toluène ou de l'éthanol à 95° fond à 134° et cristallise avec une demi-molécule d'eau, qu'il perd par fusion aux environs de 134°.

En ce qui concerne le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptatriène- Δ^6 (XXXII), il est obtenu par dégradation d'Hoffmann, à partir du N-N-diméthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène, qui est transformé, tout d'abord, par action de l'iodure de méthyle, en iodure de méthyl-ammonium (XXXI), avec un rendement pratiquement quantitatif. Le tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptatriène- Δ^6 , très soluble dans l'éther, le méthanol à froid, fond à 158°-159°, puis il se resolidifie instantanément pour fondre à nouveau à 166°-167°. Comme attendu, il décolore une solution chloroformique de brome.

Partie expérimentale.

1. *Diester éthylique de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-dicarboxylique-6-6* (XXII), $C_{28}H_{30}O_8$. — Le malonate d'éthyle (9,6 g), en solution dans du tétrahydrofurane anhydre (140 cm³), est ajouté à une solution chaude d'éthanol absolu (36 cm³) contenant du sodium (2,8 g). Pendant l'addition le mélange réactionnel est maintenu à ébullition. Lorsque tout le sodium a disparu, on ajoute, en agitant, au mélange réactionnel à ébullition une solution de *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphényle (21 g) dans du tétrahydrofurane anhydre (420 cm³). Après l'addition, le mélange réactionnel est agité et maintenu à ébullition au bain-marie pendant 2 à 3 heures. Il est abandonné une nuit à température ambiante ; puis il est versé dans de l'eau glacée ; la solution aqueuse est extraite au chloroforme ; les solutions chloroformiques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur sulfate de

sodium. Après élimination du chloroforme par distillation sous pression réduite, le diester cristallise. Il est purifié par lavage à l'éther. Rdt : 60 p. 100. F : 126°. Indice de saponification : Tr. : Is : 242. — Calc. : Is : 244.

L'échantillon servant à déterminer les constantes physiques a été purifié par chromatographie sur alumine.

2. *Acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-dicarboxylique-6-6* (XXIII), $C_{21}H_{22}O_8$. — La saponification est obtenue en portant le diester (16 g) à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure avec une solution de potasse (16 g) hydroalcoolique (H_2O : 80 cm^3 ; éthanol à 95° : 320 cm^3). F_{inst} : 236°-237°. Le rendement est pratiquement quantitatif.

3. *Acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-carboxylique-6* (XXIV), $C_{20}H_{22}O_6$. — L'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-dicarboxylique-6-6 est maintenu à 160°-170°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Le monoacide brut obtenu est déjà très pur, et on peut l'utiliser tel quel. Rdt : 70-80 p. 100. Il est purifié par recristallisation dans du xylène. Fines aiguilles blanches. F : 214°-215°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,9 ; H, 6,19. — Calc. : C, 67,02 ; H, 6,19.

4. *Ester éthylique de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-carboxylique-6* (XXV), $C_{22}H_{26}O_6$. — L'acide correspondant (1,25 g) en solution dans de l'éthanol absolu (25 cm^3), qui contient de l'acide sulfurique pur (1 cm^3), est porté à reflux pendant 4 heures. Par refroidissement du mélange réactionnel, l'ester précipite sous forme d'aiguilles prismatiques. Il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95°. Rdt : 74 p. 100. F_{inst} : 158°-159°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,7 ; H, 6,9. — Calc. : C, 68,37 ; H, 6,78.

5. *Hydrazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène-carboxylique-6* (XXVI), $C_{20}H_{24}O_5N_2$. — Une solution de l'ester éthylique (0,5 g) dans de l'éthanol absolu (5 cm^3), contenant de l'hydrate d'hydrazine à 98 p. 100 (1 cm^3) est portée à reflux pendant 32 heures. Au refroidissement du mélange réactionnel, l'hydrazide précipite ; quelquefois, il est nécessaire de gratter la paroi intérieure du récipient et d'agiter pour amorcer la cristallisation. Le produit obtenu est essoré, lavé à l'alcool. L'hydrazide est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95°, houppes d'aiguilles blanches, soyeuses. Rdt : 65 p. 100. F : 186°-187°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,0 ; H, 7,0. — Calc. : C, 64,48 ; H, 6,49.

6. **Semicarbazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (α , c) cycloheptadiène-carboxylique-6** (XXXIV), $C_{27}H_{29}O_6N_3$. — On condense l'hydrazide correspondant avec de l'isocyanate de phényle, en solution dans du benzène anhydre à ébullition. Le semicarbazide cristallise instantanément. Le composé est purifié par recristallisation dans de l'acétate d'éthyle pur; solide blanc. F : 244° - 245° .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,0; H, 5,9. — *Calc.* : C, 65,97, H, 5,95.

7. **N-méthylamino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (α , c) cycloheptadiène** (XXIX), $C_{20}H_{25}O_4N$. — a) **AZIDE** (XXVII). — Il est obtenu en diazotant, à 0° , l'hydrazide correspondant (1,65 g) en suspension dans de l'eau (500 cm^3), additionnée d'acide chlorhydrique concentré (ClH : $2,5\text{ cm}^3$), par une solution aqueuse de nitrite de sodium (NO_2Na : 0,4 g pour 22 cm^3 d'eau). Après addition du nitrite le mélange réactionnel est agité pendant une demi-heure supplémentaire à 0° C. L'azide se sépare sous forme de solide rose. Il est essoré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage et essoré aussi sec que possible; il est dissous dans du benzène anhydre (150 cm^3). La solution benzénique est décantée et séchée très rapidement sur chlorure de calcium (5 minutes). Pour parfaire son séchage la solution benzénique est concentrée à 50 cm^3 par distillation sous pression réduite, l'eau est entraînée par distillation azeotropique. Le mélange réactionnel n'est pas chauffé à une température supérieure à 30° , au cours de la distillation.

b) **RÉARRANGEMENT EN ISOCYANATE**. — Il est obtenu en portant à reflux pendant 3 à 4 heures la solution benzénique d'azide.

c) **HYDROGÉNATION DE L'ISOCYANATE**. — Après le réarrangement de l'azide en isocyanate, une solution de tétrahydrofurane anhydre (50 cm^3), contenant l'hydrure double de lithium et d'aluminium (0,1 g), mélangé à de l'hydrure de lithium (0,1 g), est ajoutée à la solution benzénique refroidie. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 18 heures. Après refroidissement, 100 cm^3 d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel pour décomposer les hydrures, puis les solvants organiques sont éliminés par distillation sous pression réduite. La solution obtenue, versée dans de la potasse aqueuse (60 g de potasse pour 200 cm^3 d'eau) est extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage sont séchées sur de la potasse. Après élimination du solvant par distillation sous pression réduite, le produit brut obtenu se présente sous forme d'un solide mélangé à de la matière visqueuse Rdt : 65 p. 100.

L'amine brute a donné deux picrates :

a) $C_{20}H_{25}O_4N \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. — Il est obtenu par action de l'acide picrique en excès sur l'amine, en solution dans du méthanol. Prismes

rouge brique. Il ne présente pas de point de fusion net et se décompose très rapidement à l'air en jaunissant.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 46,7 ; H, 4,5. — Calc. : C, 47,94 ; H, 3,90.

b) $C_{20}H_{25}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$. — On porte à ébullition une solution du picrate, décrit précédemment, dans du méthanol. Au chauffage apparaît un solide jaune d'or, insoluble, qui est isolé par filtration à chaud. F : 278° (décomposition).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 54,7 ; H, 5,3. — Calc. : C, 54,54 ; H, 4,93.

c) *Un sulfamide*. — On porte à ébullition pendant 5 minutes l'amine brute en solution dans de la pyridine anhydre additionnée d'un excès de benzène-sulfochlorure fraîchement distillé. Après refroidissement le mélange réactionnel est versé sur de l'eau glacée, additionnée d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse est extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur du sulfate de sodium. Après élimination du benzène, le sulfamide cristallise en feuillets superposés, accompagnés d'une matière blanche. Recristallisation dans du benzène. F : 231°-232°.

RECRISTALLISATION DE L'AMINE BRUTE. — Par recristallisation dans du benzène on isole le composé correspondant à l'amino-alcool signalé. Il se présente sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 228°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,3, 68,1 ; H, 6,99, 7,01. — Calc. : 68,55 ; H, 6,90.

8. N-N-diméthylamino-6 tétraméthoxy-2-3 9-10 dibenzo (a, c) cycloheptadiène (XXX). $C_{21}H_{27}O_4N$. — L'amine secondaire brute, obtenue précédemment (1 g), de l'acide formique pur à 96-98 (2,1 g) et de formol aqueux à 30 p. 100 (1 g) sont portés à reflux pendant 17 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau. La solution aqueuse, rendue basique par addition de soude, est extraite au benzène. Les solutions benzéniques réunies, lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, sont séchées sur de la potasse. Le produit brut, obtenu après élimination du solvant par distillation sous pression réduite, reste visqueux. Rdt : 80 p. 100.

L'amine tertiaire est purifiée par chromatographie sur alumine (éluant éther). Elle cristallise en houppes d'aiguilles blanches. Rdt : 50-60 p. 100 ; F_{inst} : 113°-114°.

Picrate, $C_{21}H_{27}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$. — Il est obtenu très aisément dans de l'éthanol à 95°. Il est purifié par recristallisation dans le même solvant. F : 260°-261°. Paillettes jaune d'or.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 55,6 ; H, 5,3. — Calc. : C, 55,28 ; H, 5,15.

9. **Tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo** (*a, c*) **cycloheptadiényl-6 carbamate d'éthyle** (XXXIII), $C_{22}H_{27}O_6N$. — a) *Azide* (XXVII). — Il a été obtenu à partir de 1,6 g d'hydrazide correspondant (XXVI) exactement de la même manière que pour la préparation de l'amine secondaire (XXIX).

b) L'*azide*, pressé aussi sec que possible est dissous dans 100 cm³ d'éthanol absolu. La solution obtenue est portée au bain-marie à ébullition pendant 4 heures. La solution éthanolique est concentrée à 20 cm³, puis abandonnée à la cristallisation; on obtient ainsi un solide blanc, cristallin, fondant à 132°-134°. Rdt : 50 p. 100. Le carbamate d'éthyle brut obtenu est déjà très pur. Il est purifié par recristallisation dans le toluène ou l'éthanol à 95°. Solide blanc, cristallin. F : 134°.

Le carbamate obtenu semble renfermer une demi-molécule d'eau de cristallisation.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,1, 64,0 ; H, 7,2, 6,9. — *Calc.* : C, 64,37 ; H, 6,88.

Le carbamate anhydre est obtenu par fusion du carbamate d'éthyle hydraté à 134°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,3 ; H, 6,9. — *Calc.* : C, 65,82 ; H, 6,78.

10. **Iodure de méthylammonium du N-N-diméthyl-amino-6 tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo** (*a, c*) **cycloheptadiène** (XXXI), $C_{22}H_{30}O_4NI$. — L'amine tertiaire (XXX) brute (0,40 g), de l'iodure de méthyle (0,40 g) et du méthanol (1 cm³) sont portés à reflux pendant 1 heure. Quelques secondes après l'addition de l'iodure de méthyle le sel d'ammonium quaternaire précipite. Après refroidissement, on ajoute du méthanol. Le sel d'ammonium est essoré et lavé au méthanol. Rendement pratiquement quantitatif. L'iodure de méthylammonium est purifié par recristallisation dans de l'éthanol anhydre. Poudre blanche cristalline. F_{inst} : 320° (décomposition).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,8 ; H, 6,4. — *Calc.* : C, 52,90 ; H, 6,07.

11. **Tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo** (*a, c*) **cycloheptatriène-Δ⁶** (XXXII), $C_{19}H_{20}O_4$. — L'iodure préparé précédemment (0,30 g) est ajouté à une solution de sodium (1 g) dans de l'éthanol absolu (50 cm³). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures. L'iodure insoluble dans l'éthanol disparaît peu à peu et le mélange réactionnel devient homogène. En fin de réaction, la majeure partie du solvant est éliminée par distillation. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau; la solution aqueuse extraite au benzène; les solutions benzéniques réunies, lavées soigneusement à l'eau, sont séchées sur sulfate de sodium. Le cycloheptatriène brut cristallise sous forme de cristaux blancs. F : 152°-153°. Rdt : 90 p. 100. Le tétraméthoxy-2-3-9-10

dibenzo (*a, c*) cycloheptatriène- Δ^6 est purifié par chromatographie sur alumine (éluant : benzène). Par élimination du solvant on obtient un solide blanc, fondant à 158°-159°, puis se resolidifiant instantanément pour fondre à 166°-167°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,4; H, 6,4; — Calc. : 73,06; H, 6,45.

QUATRIÈME PARTIE

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE DÉRIVÉS DU TÉTRAMÉTHOXY-2-3-6-7 FLUORÈNE

Dans les chapitres précédents on a vu, partant du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle, la synthèse de dérivés du tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène et de dérivés du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène, donc, partant du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle et, par là, partant du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle, la création de nouveaux cycles comportant 6 et 7 atomes de carbone.

Pour compléter cette étude, il a paru intéressant de chercher à obtenir, partant également du tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle la synthèse de quelques dérivés du tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorène, comportant l'édification dans la molécule initiale d'un cycle supplémentaire à 5 atomes de carbone.

Les synthèses en question ont été réalisées par condensation d'acétals substitués — de forme $RCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$, avec $R = -NH_2$, Cl ou Br — sur le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle.

Les résultats de ces condensations vont être décrits dans les chapitres suivants :

CHAPITRE PREMIER

Tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène. et tétraméthoxy-2-3-6-7 (bromométhyl)-9 fluorène.

La condensation des acétals diéthyliques halogénés, $XCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$, sur le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle est réalisée par un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique concentré.

En ce qui concerne le tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène (XXXV), il est obtenu, avec un rendement de 80 p. 100. Il se

présente sous forme de paillettes blanches, brillantes, fondant à 206°, solubles à chaud et à froid dans le benzène, le toluène, l'acide acétique glacial, insolubles à chaud et à froid dans l'éther, l'éther de pétrole.

En ce qui concerne le tétraméthoxy-2-3-6-7 (bromométhyl)-9 fluorène (XXXVI), il est obtenu avec un rendement de 75 p. 100 ; il cristallise en paillettes blanches, brillantes, fondant également à 206°. Le dérivé bromométhylé est insoluble à froid dans l'éthanol et très peu soluble à chaud.

On sait que les composés de formule
$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2\text{X} \quad (\text{X} = \text{Cl ou Br}), \\ \diagdown \\ \text{Ar} \end{array}$$

sous l'action de la potasse hydroalcoolique, perdent une molécule d'hydracide pour conduire au dérivé éthylénique asymétrique,

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH}_2. \end{array}$$
 En revanche, ces mêmes composés, sous l'action de la pyridine anhydre à ébullition, ou par décomposition thermique, perdent une molécule d'hydracide en subissant une transposition et conduisent ainsi au dérivé éthylénique symétrique correspondant, $\text{Ar} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Ar}$.

En appliquant les réactions citées aux deux tétraméthoxy-2-3-6-7 (halogénométhyl)-9 fluorènes on espérait parvenir, d'une part, par action de la potasse hydroalcoolique au dérivé éthylénique asymétrique, à savoir, au tétraméthoxy-2-3-6-7 (méthylène)-9 fluorène (XXXVII), d'autre part, par action de la pyridine anhydre à ébullition, ou par décomposition thermique, au tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène.

Or, quel que soit le mode d'enlèvement de l'hydracide — potasse hydroalcoolique, pyridine anhydre à ébullition, décomposition thermique sous pression réduite — les tétraméthoxy-2-3-6-7 (halogénométhyl)-9 fluorènes ont conduit au dérivé éthylénique asymétrique, à savoir, au tétraméthoxy-2-3-6-7 (méthylène)-9 fluorène. Ce résultat inattendu semble indiquer une extrême stabilité du cycle à cinq atomes de carbone.

Le tétraméthoxy-2-3-6-7 (méthylène)-9 fluorène (XXXVII) se présente, après recristallisation dans de l'éthanol à 95°, sous forme de paillettes brillantes, jaune mimosa, fondant à 201°. La constitution fulvénique du composé ainsi obtenu a été vérifiée par les réactions suivantes :

a) il décolore instantanément une solution chloroformique de brome : présence d'une double liaison ;

b) il est oxydé très aisément par une solution aqueuse de permanganate de potassium en tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorénone (XXXVIII), concordant en tous points avec la tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorénone, décrite par P. Dreyfus ⁽⁴⁸⁾.

(48) P. DREYFUS, *Gazz. Chim. Ital.*, 1938, 68, 92-95.

Si la molécule d'hydracide des tétraméthoxy-2-3-6-7 (halogénométhyl)-9 fluorènes s'élimine avec beaucoup de facilité sous l'action des alcalis, en revanche, dans les réactions qui font intervenir uniquement l'atome d'halogène, celui paraît doué d'une stabilité relative; en effet :

a) le *cyanure cuivreux* reste absolument sans action sur le tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène en solution dans du toluène anhydre, maintenu à ébullition pendant une dizaine d'heures ;

b) l'*acétate d'argent* réagit extrêmement lentement sur le dérivé bromométhylé, en solution dans de l'acide acétique glacial, à froid. La plus grande partie du tétraméthoxy-2-3-6-7 (bromométhyl)-9 fluorène est récupérée lorsqu'on agite pendant 24 heures à froid une suspension de dérivé bromométhylé, d'acétate d'argent dans de l'acide acétique glacial. Le reste étant constitué par un produit mal défini, dont on n'a pu isoler l'ester voulu. L'acétate de sodium en solution dans de l'acide acétique à ébullition n'a conduit qu'à des résines.

Partie expérimentale.

1. **Condensation des acétals diéthyliques halogénés**, $\text{CH}_2\text{X} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), **sur le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle**. — Le mode opératoire étant exactement le même dans les deux cas envisagés, il sera décrit dans le cas du chloracétal.

Un mélange agité d'acide acétique (2 p. 1 000 Ac_2O) glacial (10 cm^3), de chloracétal diéthylique (1,5 cm^3) et de tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphényle (2,7 g) est refroidi à $+5^\circ\text{C}$ environ. On lui ajoute un mélange à parts égales d'acide sulfurique pur 66°Bé et d'acide acétique cristallisable (SO_4H_2 : 10 cm^3 ; CH_3COOH : 10 cm^3), la température du mélange réactionnel étant maintenue entre $+5^\circ$ et $+10^\circ$. Après addition du mélange acéto-sulfurique, le mélange réactionnel est agité à froid pendant 2 heures supplémentaires, puis abandonné au repos, à température ambiante pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est versé dans de l'eau glacée; le précipité essoré.

a) TETRAMÉTHOXY-2-3-6-7 (CHLOROMÉTHYL)-9 FLUORÈNE (XXXV), $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl}$. — Il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95° , où il cristallise sous forme de paillettes blanches, brillantes. Rdt : 80 p. 100; F : 206° .

Anal. : Tr. 10; Cl, 10,7. — Calc. : Cl, 10,9.

b) TETRAMÉTHOXY-2-3-6-7 (BROMOMÉTHYL)-9 FLUORÈNE (XXXVI), $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$. — Il est purifié par recristallisation dans de l'acide acétique glacial, où il cristallise sous forme de paillettes brillantes. Rdt : 80 p. 100; F : 206° .

Anal. : Tr. p. 100; C, 57,3; H, 5,3. — Calc. : C, 57,00; H, 5,05.

2. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 (méthylène)-9 fluorène (XXXVII)**, $C_{18}H_{18}O_4$. — a) POTASSE HYDROALCOOLIQUE. — 0,23 g de produit halogénométhylé est ajouté à une solution hydroalcoolique de potasse (potasse en pastilles : 10 g, dissoute dans un peu d'eau ; éthanol à 95° : 15 cm³). Le mélange réactionnel jaunit très rapidement. Il est agité à froid pendant plusieurs heures, puis versé dans une grande quantité d'eau. Le solide jaune formé, essoré est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95°. Le tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène se présente sous forme de plaquettes brillantes, jaune mimosa. Le rendement est pratiquement quantitatif. F : 201°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,0 ; H, 6,1. — *Calc.* : C, 72,46 ; H, 6,09.

b) PYRIDINE. — Une solution du dérivé halogéné (0,5 g) dans de la pyridine anhydre (25 cm³) est portée à reflux pendant une dizaine d'heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans de l'eau ; un solide jaune précipite. Il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95°. Paillettes jaunes, F_{inst} : 201°.

c) LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE des dérivés halogénométhylés en tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène a été réalisée à 206° sous une pression de 12 mm de mercure.

3. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorénone (XXXVIII)**, $C_{17}H_{16}O_5$. — Une suspension aqueuse du composé éthylénique à ébullition (1 g de fulvène pour 50 cm³ d'eau) est traitée par une solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 p. 100. Le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, le bioxyde de manganèse formé est détruit par addition de bisulfite de sodium. Le produit solide orangé qui s'est formé par oxydation est essoré et soigneusement lavé à l'eau. Il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95° ; des cristaux rouge sombre se déposent ; ils deviennent orangés, lorsqu'ils sont maintenus à l'étuve à 100° ; F : 203°. F : 203° pour la tétraméthoxy-2-3-6-7 fluorénone préparée par P. Dreyfus (⁴⁸).

4. **Matières premières utilisées.** — a) CHLORACÉTAL DIÉTHYLIQUE : $ClCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$. — Produit commercial, purifié par distillation sous pression réduite.

b) BROMACÉTAL DIÉTHYLIQUE : $BrCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$. — Il a été préparé par action du brome sur de la paraldéhyde anhydre, fraîchement distillée à une température comprise entre — 5° et — 10°, suivant la méthode de P. Freundler et Ledru (⁴⁹).

(⁴⁸) P. FREUNDLER et LEDRU, *Bull. Soc. Chim.*, 1907 [4], 1, 71-75.

CHAPITRE II

Tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène.

Le tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène (XXXIX) est obtenu avec un rendement de 65 p. 100 par condensation de l'amino-acétaldéhyde, $\text{NH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, sur le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle, en présence d'un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide sulfurique concentré. L'amine se présente sous forme de longues aiguilles incolores, fondant à 215°-216°, peu solubles à chaud et à froid dans le méthanol, l'éthanol, très solubles à chaud dans le toluène, le xylène, beaucoup moins à froid.

Le composé ainsi obtenu présente toutes les propriétés caractéristiques des amines ; il donne :

a) UN CHLORHYDRATE, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{ClH}$, par action de l'acide chlorhydrique concentré. Ce sel est très peu soluble dans l'eau, à froid et à chaud ; il est instable à l'air où il noircit rapidement. Il se décompose sans fondre à 220° ;

b) UN ACÉTANILIDE, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, fondant à 181°5 ;

c) UN PICRATE, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, cristallisant en aiguilles rouges brillantes, fondant à 275° avec décomposition (*).

Connaissant l'action des amines aromatiques extranucléaires sur l'acide nitreux, action qui conduit à un diazoïque instable, lequel se dédouble spontanément en azote et en alcool en subissant une transposition moléculaire au cours de la désamination (**), il a paru intéressant de faire l'étude de la désamination nitreuse du tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène.

En général, l'alcool formé par désamination est instable et se déshydrate, dans les conditions de la réaction, en stilbène correspondant. Ainsi Jeanne Lévy et P. Gallais⁽⁵¹⁾ obtiennent le stilbène à partir de la diphenyl-2-2 éthylamine. De même, le diméthoxy-4-4' stilbène,

(*) Lorsqu'on emploie un gros excès d'acide picrique, il se forme un picrate jaune, correspondant vraisemblablement à deux molécules d'acide picrique fixées pour une molécule d'amine. Ce picrate est extrêmement instable, il rougit instantanément à l'air. Par recristallisation dans de l'éthanol à 95° il conduit au monopicrate.

(**) L. Hellermann, M. L. Cohn et R. E. Hoen⁽⁵⁰⁾ obtiennent ainsi l'alcool benzyl-benzylque à partir de la diphenyl-2-2 éthylamine.

⁽⁵⁰⁾ L. HELLERMANN, M. L. COHN et R. E. HOEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1716-1729.

⁽⁵¹⁾ J. LEVY et P. GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 862.

le tétraméthoxy-3-4-3'-4' stilbène ainsi que le *bis*(tétrahydro-5-6-7-8- β naphthyl) éthylène symétrique ont été obtenus par désamination nitreuse du *bis* α - α -(méthoxy-4 phényl)- β -aminoéthane, du *bis* α - α -(diméthoxy-3-4 phényl)- β -aminoéthane et du *bis*(tétrahydro-5-6-7-8- β naphthyl)-aminoéthane, R. Quelet et collaborateurs (^{52, 53}).

Il était donc justifié de penser que la désamination nitreuse du tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène conduirait au tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène. Aussi, cette réaction a-t-elle été étudiée dans des conditions expérimentales diverses :

a) lorsqu'on a opéré avec une solution aqueuse de nitrite de sodium, le chlorhydrate d'amine se trouvant en suspension dans de l'eau, de l'acide acétique dilué ou de l'acide chlorhydrique concentré, on a toujours récupéré en fin de réaction la majeure partie du chlorhydrate d'amine, celui-ci n'ayant pas réagi ; le reste des produits de la désamination étant constitué (rendement négligeable) par un mélange de produits solides d'où on n'a pu isoler de façon certaine, par chromatographie sur alumine, que des traces de tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène (XXXVII) ;

b) lorsqu'on a opéré avec du nitrite d'isoamyle, l'amine étant en solution dans de l'acide acétique dilué, la désamination, effectuée en présence d'acide chlorhydrique, nous a conduit avec un rendement de 20 p. 100 au tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène (XXXV).

En remplaçant l'acide acétique dilué, jouant le rôle de solvant réactionnel, par de l'éthanol absolu, par un mélange d'éthanol et d'acide acétique, on a toujours obtenu le dérivé chlorométhylé du fluorène avec un rendement de l'ordre de 20 p. 100, accompagné — en très faibles quantités — d'un mélange de solides et de résines, dont seul le tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène a été isolé de façon certaine.

En utilisant de l'acide sulfurique à la place de l'acide chlorhydrique comme catalyseur de la réaction, on n'a pu isoler des produits bien définis.

Il apparaît de cette étude que :

a) le chlorhydrate du tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène, en suspension dans de l'eau, est diazoté avec un très mauvais rendement par une solution aqueuse de nitrite de sodium ;

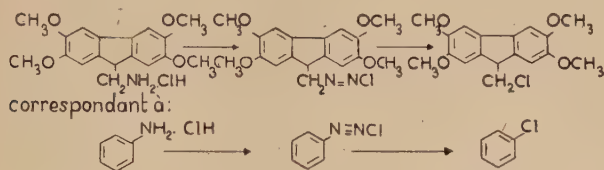
b) l'aminofluorène considéré ne conduit, dans les conditions expérimentales employées, par désamination nitreuse ni au tétraméthoxy-2-3-6-7 dihydro-9-10 hydroxy-9 phénanthrène, ni au phénanthrène, correspondant, comme on s'y attendait, mais à des traces de

(⁵²) R. QUELET, J. HOCH, C. BORGEL, M. MANSOURI, R. PINEAU, E. TCHIROUKHINE et N. VINOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 26.

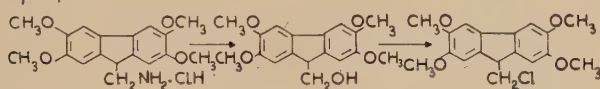
(⁵³) R. QUELET, M. MANSOURI et R. PINEAU, *C. R.*, 1955, 241, 755-757.

tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène et, phénomène inattendu, chaque fois que l'on a opéré en présence d'acide chlorhydrique, avec un rendement non négligeable, au tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène.

Ce dernier résultat est assez surprenant et semble indiquer que la fonction amine du tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène posséderait des propriétés d'une amine aromatique nucléaire. En effet, il paraît plus probable, dans les conditions employées, que le dérivé chlorométhylé soit obtenu par le mécanisme suivant :



que par le suivant.



En effet, un alcool primaire ne donne pas aussi facilement un ester chlorhydrique ; d'autre part, les mélanges réactionnels utilisés ont été très dilués en acide chlorhydrique (quelques gouttes d'acide concentré pour 50 cm³ à 100 cm³ de solvant).

Partie expérimentale.

1. **Tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène (XXXIX),** C₁₈H₂₁O₄N. — Un mélange agité d'acide acétique glacial (30 cm³), d'acétoacétal (6 cm³) et de tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle (9.4 g) est refroidi aux environs de + 5° C. On lui ajoute un mélange d'acide acétique glacial (30 cm³) et d'acide sulfurique concentré à 66° Bé, pur (30 cm³). La rapidité de l'addition est telle que la température du mélange réactionnel se maintient entre + 5° C et + 10° C. Le mélange réactionnel est agité à froid pendant 3 heures. Il est abandonné à température ambiante pendant 20 heures, puis versé dans de l'eau glacée. Le sulfate de l'amine obtenu y est peu soluble. Par addition d'ammoniaque jusqu'à basicité de la solution aqueuse, l'amine précipite.

Le tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène est purifié par recristallisation dans du benzène. Il cristallise en longues aiguilles incolores. Rdt : 65 p. 100 ; F : 215°-216°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,5 ; H, 6,8. — Calc. : C, 68,55 ; H, 6,71.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — a) *Chlorhydrate*, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot ClH$. — Une solution d'amine dans du dioxanne anhydre est saturée par un courant d'acide chlorhydrique sec. Le mélange réactionnel, bien bouché, est abandonné à température ambiante pour 24 heures. Le chlorhydrate précipite amorphe. Il est essoré, lavé à l'éther anhydre; il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol anhydre. Il se présente sous forme de cristaux blancs se décomposant sans fondre vers 220° .

b) *Acétanilide*, $C_{20}H_{23}O_5N$. — Une solution de l'amine (0,3 g) dans de l'anhydride acétique (10 cm^3) est portée à reflux pendant 4 heures. L'acétanilide est purifié par recristallisation dans de l'éthanol à 95° , il se présente alors sous forme de belles aiguilles blanches. F : $181^{\circ}5$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,8 ; H, 6,65. — *Calc.* : C, 67,20 ; H, 6,49.

c) *Picrate*, $C_{18}H_{21}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$. — Une solution d'acide picrique dans de l'éthanol à 95° est ajoutée à une solution d'amine dans le même solvant. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant quelques minutes. Au refroidissement le picrate précipite sous forme d'aiguilles rouges brillantes. F_{inst} : 275° (avec décomposition).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,8 ; H, 4,6. — *Calc.* : C, 52,94 ; H, 4,42.

2. **Désamination nitreuse.** — a) EXEMPLE DE RÉACTION EFFECTUÉE PAR LE NITRITE DE SODIUM. — Une solution aqueuse de nitrite de sodium (0,9 g de nitrite pour 50 cm^3 d'eau) est ajoutée à une suspension aqueuse agitée de chlorhydrate d'amine à $0^{\circ}C$ (3,85 g de chlorhydrate d'amine brut dans 150 cm^3 d'eau). Le mélange réactionnel devient violet. Après addition du nitrite, il est agité pendant quelque temps à froid, puis pendant 2 heures à $60^{\circ}C$. Après refroidissement on retrouve la majeure partie du chlorhydrate d'amine n'ayant pas réagi. Le mélange réactionnel est extrait au chloroforme. Les solutions chloroformiques donnent, par élimination du solvant, un mélange de solides résineux d'où on a isolé, par chromatographie sur alumine, des traces de tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène.

b) EXEMPLE DE RÉACTION EFFECTUÉE PAR LE NITRITE D'ISOAMYLE. — 2 cm^3 de nitrite d'isoamyle sont ajoutés goutte à goutte à une solution d'amine (2 g) dans de l'acide acétique dilué (acide acétique glacial 30 cm^3 pour 5 cm^3 d'eau), agitée et refroidie à $0^{\circ}C$. Le mélange réactionnel tourne immédiatement au rouge vineux. Après l'addition du nitrite, on ajoute à la solution 10 cm^3 d'eau et cinq gouttes d'acide chlorhydrique concentré. L'agitation est maintenue à froid pendant quelques minutes, puis le mélange réactionnel est porté à $70^{\circ}\text{--}80^{\circ}C$ pendant 2 heures; on peut observer un dégagement d'azote. Le mélange réactionnel est abandonné à température ambiante pendant 20 heures.

3° des noyaux condensés comprenant un cycle à sept atomes de carbone, avec la synthèse de dérivés de la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiénone-6 (XII, XX, XXI), du tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène (XXII à XXXIV) et, en particulier, des isomères et des dérivés de cytostatiques connus

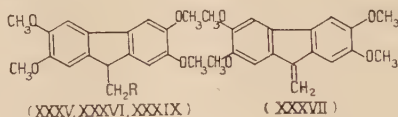
XXIX, $R_1 = H$, $R_2 = -NHCH_3$; XXX, $R_1 = H$, $R_2 = -N(CH_3)_2$;

XXXIII, $R_1 = H$, $R_2 = -NHCOOC_2H_5$.

Au cours de ces synthèses, on a eu l'occasion de préparer avec de bons rendements l'hydrazide de l'acide tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiène-carboxylique-6 (XXVI, $R_1 = H$, $R_2 = CONHNH_2$) ainsi que le semicarbazide correspondant, composés susceptibles de posséder des propriétés intéressantes, certains hydrazides et semicarbazides ayant fait preuve de propriétés antituberculeuses.

Enfin, rappelons que l'hydrolyse directe du *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle n'a jamais conduit au diol correspondant, mais toujours à l'époxyde, le tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (*c, e*) oxépinne (V);

4° des noyaux condensés intermédiaires, comportant un cycle à cinq atomes de carbone, ont été obtenus très aisément et avec de bons rendements par condensation d'acétals diéthyliques substitués, de forme $RCH_2 - CH(OC_2H_5)_2$, sur le tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle :



Le cycle pentagonal ainsi obtenu fait preuve d'une grande stabilité :

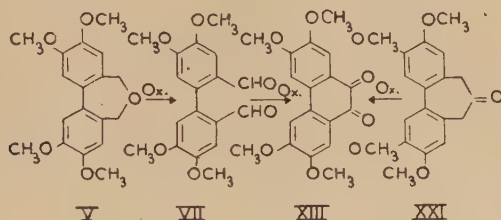
— d'une part, par enlèvement d'une molécule d'hydracide, les dérivés halogénométhylés du fluorène obtenus ont toujours conduit, contrairement à notre attente, au composé éthylénique dissymétrique correspondant, à savoir au tétraméthoxy-2-3-6-7 méthylène-9 fluorène (XXXVII),

— d'autre part, la désamination nitreuse du tétraméthoxy-2-3-6-7 (aminométhyl)-9 fluorène (XXXIX, $R = -NH_2$) a toujours conduit, sans transposition pinacolique, au fulvène correspondant.

Le composé transposé, à savoir, le tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène, n'a pu être obtenu par ces réactions.

Lorsque la désamination nitreuse a été conduite en présence d'acide chlorhydrique, on a toujours obtenu le tétraméthoxy-2-3-6-7 (chlorométhyl)-9 fluorène (XXXV, $R = Cl$), l'amine correspondante se comportant ainsi comme une amine aromatique nucléaire.

N'ayant pu transformer, dans ce qui précède, un cycle à cinq en cycle à six atomes de carbone, nous avons obtenu, en revanche, des cyclisations et des contractions de cycles assez inattendues; ainsi, la tétraméthoxy-2-3-6-7 phénanthrène quinone-9-10 (XIII) a été obtenue par oxydation acétochromique du tétraméthoxy-2-3-9-10 dihydro-5-7 dibenz (*c, e*) oxépinne (V), en passant par l'intermédiaire du *bis*(méthylal)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle (VII); la même phénanthrène quinone a été obtenue en oxydant par de l'anhydride sélénieux la tétraméthoxy-2-3-9-10 dibenzo (*a, c*) cycloheptadiénone-6 (XXI):



Outre les synthèses réalisées,

— l'étude cinétique des réactions de chlorométhylation (*) envisagées a permis de préciser l'influence, sur la réaction, de la température, des concentrations absolues et relatives des réactifs,

— l'étude des spectres ultraviolets des *bis*(chlorométhyl)-2-2' diméthoxy-5-5' biphenyle, *bis*(chlorométhyl)-2-2' tétraméthoxy-4-5-4'-5' biphenyle et tétraméthoxy-3-4-3'-4' biphenyle confirme un phénomène déjà connu, à savoir, une diminution de l'absorption propre au biphenyle sous l'influence de substituants en ortho.

(*) Dans le cas de la chlorométhylation par l'éther chlorométhyllique.

Le Gérant : G. MASSON.

Jean MATHIEU et André ALLAIS

Ingénieurs-Docteurs

PRINCIPES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

INTRODUCTION AU MÉCANISME DES RÉACTIONS

Ouvrage publié sous la direction de Léon VELLUZ

PRÉFACE DE CHARLES DUFRAISSE

Membre de l'Institut.

Un volume de 600 pages, avec 49 figures et nombreux tableaux

Broché : 9.000 fr.

Cartonné toile : 9.600 fr.

CAHIERS DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

MÉTHODES ET TABLEAUX D'APPLICATION

Collection publiée sous la direction de Léon VELLUZ

PRÉFACE DE CHARLES DUFRAISSE

Volume I

Un volume de 232 pages, nombreux tableaux Broché : 4.500 fr.

Cartonné toile : 5.000 fr.

Volume II

Un volume de 322 pages, nombreux tableaux Broché : 5.000 fr.

Cartonné toile : 5.500 fr.

Volume III

Un volume de 266 pages, nombreux tableaux Broché : 5.000 fr.

Cartonné toile : 5.500 fr.

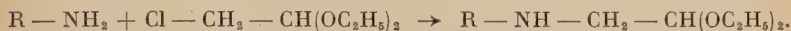
Les auteurs mettent au point un instrument de travail d'un type nouveau, destiné aux chimistes de laboratoire ou de bureau d'études aux prises avec les problèmes que pose la synthèse organique. Les *Principes de synthèse organique* servent d'introduction générale aux *Cahiers*, et présentent les données théoriques qui sont à la base des mécanismes de réaction.

SYNTHÈSE D'ÉTHOXY-4 TÉTRAHYDRO-1.2.3.4 ISOQUINOLÉINES. ÉTUDE DE LEUR DÉGRADATION (*)

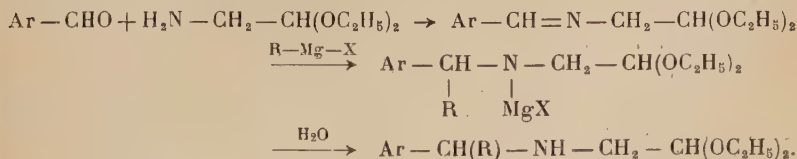
Par NICOLE VINOT

INTRODUCTION

La méthode classique de préparation d'amino-acétals diéthyliques secondaires consiste à condenser une amine primaire avec le chlor-acétal ou le bromacétal diéthylique, généralement en autoclave :



Mettant à profit la grande réactivité des organo-magnésiens sur les aldimines nous avons mis au point un nouveau procédé de préparation des amino-acétals diéthyliques secondaires. Cette méthode repose sur l'action des organo-magnésiens sur les aldimines résultant de la condensation des aldéhydes aromatiques avec l'amino-acétal diéthylique :



Nous obtenons ainsi les N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués, avec de bons rendements, sans que la fonction acétal soit altérée.

Fritsch (1) et Pomeranz (2) (3) (4) ont mis au point une méthode de

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 18 décembre 1956 devant la commission d'examen.

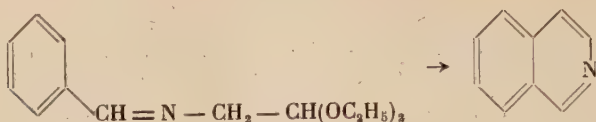
(1) P. FRITSCH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1893, **26**, 419.

(2) C. POMERANZ, *Monatsh.*, 1983, **14**, 116.

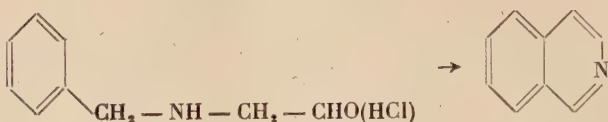
(3) C. POMERANZ, *Monatsh.*, 1894, **15**, 299.

(4) C. POMERANZ, *Monatsh.*, 1897, **18**, 1.

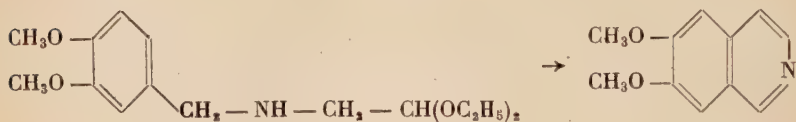
cyclisation, en isoquinoléines, sous l'action de l'acide sulfurique, des N-benzylidène amino-acétals diéthyliques :



D'autre part, Fisher ⁽⁵⁾ a préparé, avec un faible rendement, l'isoquinoléine en traitant le chlorhydrate du benzyl amino-acétaldéhyde par l'acide sulfurique fumant :



Rügheimer, Schön ⁽⁶⁾ et Forsyth, Kelly, Pyman ⁽⁷⁾ ont obtenu la diméthoxy-6,7 isoquinoléine en cyclisant le diméthoxy-3,4 benzyl amino-acétal diéthylique par action du mélange acide sulfurique-acide arsénique :



L'application de ces méthodes au cas des N-benzyl amino-acétals diéthyliques, dans le but d'obtenir des isoquinoléines, a abouti à la résinification totale des produits.

Cet échec nous a conduit à rechercher un autre agent de cyclisation. Nous avons pensé appliquer le procédé préconisé par Givaudan et coll. ⁽⁸⁾. En effet, par action du fluorure de bore gazeux, ces auteurs ont cyclisé les pseudo-ionones en α -ionones.

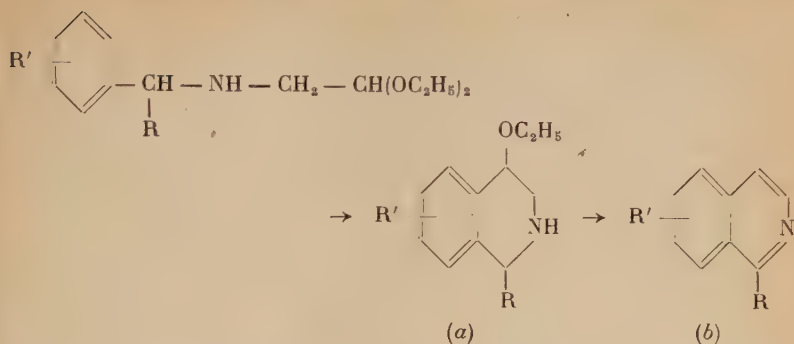
Dans notre cas, le fluorure de bore s'est révélé être un agent de cyclisation efficace. Il permet de passer des N-benzyl amino-acétals diéthyliques aux éthoxy-4 tétrahydro-1,2,3,4 isoquinoléines substituées en position 1 (a) et par décomposition catalytique aux isoquinoléines elles-mêmes (b).

⁽⁵⁾ E. FISCHER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1893, **26**, 764.

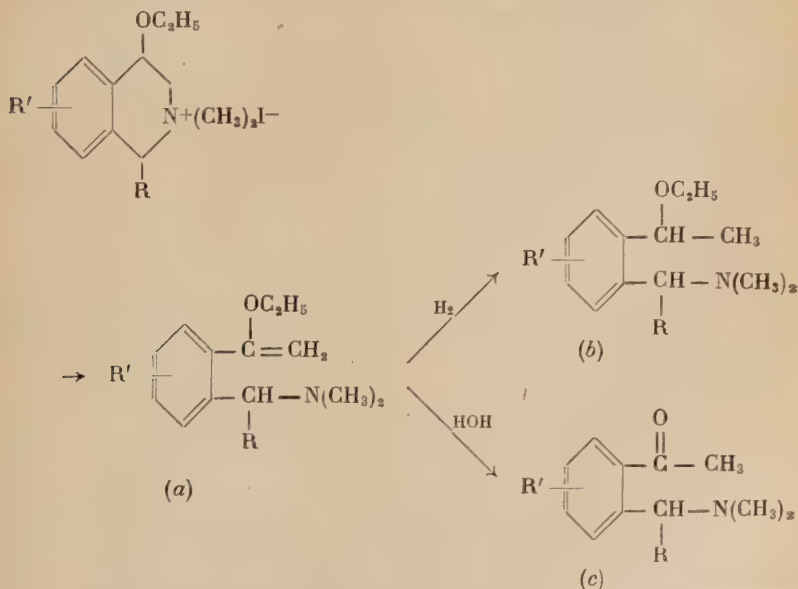
⁽⁶⁾ L. RÜGHEIMER et P. SCHÖN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 2374.

⁽⁷⁾ R. FORSYTH, C. I. KELLY et F. L. PYMAN, *J. Chem. Soc. London*, 1925, **127**, 1659.

⁽⁸⁾ A. GIVAUDAN et coll., U. S. P. n° 2 517 800 et 2 517 576, 8 août 1950.



La dégradation d'Hofmann ^(*), appliquée aux hétérocycles, est la plus ancienne méthode permettant de couper un cycle pipéridinique ou tétrahydroisoquinoléique. Elle consiste à traiter l'iodométhylate d'une base hétérocyclique, N-méthylée, par l'oxyde d'argent en milieu hydroalcoolique. Cette dégradation est applicable aux N-méthyl éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, facilement préparées par méthylation des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Elle permet d'obtenir des N-N-diméthyl ortho (α -éthoxyvinyl) benzylamines α substituées (a) qui, par hydrogénation, fournissent les N-N-diméthyl ortho (α -éthoxyéthyl) benzylamines α substituées (b) et par hydrolyse acide les amino-cétones correspondantes (c).



(*) A. W. HOFMANN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1881, 14, 661.

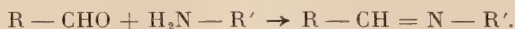
Nous diviserons cette étude en quatre chapitres :

- I. — Préparation des N-benzylidène amino-acétals diéthyliques.
- II. — Action des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques.
- III. — Synthèse des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en I.
- IV. — Dégradation d'Hofmann appliquée aux éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en I.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des N-benzylidène amino-acétals diéthyliques.

L'une des propriétés des aldéhydes est de se condenser avec les amines primaires pour former des bases de Schiff :



Cette réaction, appliquée au cas de l'amino-acétal diéthylique et des aldéhydes aromatiques donne, dans de bonnes conditions, les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques :

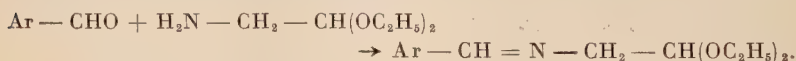


TABLEAU I

	Ar — CHO		Ar — CHO
(I)	Benzaldéhyde	(III)	Méthoxy-4 benzaldéhyde
(II)	Méthyl-4. benzaldéhyde	(IV)	Furfuraldéhyde

Ces bases de Schiff se scindent facilement par action de l'acide sulfurique à 10 p. 100, en donnant l'aldéhyde de départ et l'amino-acétal diéthylique.

Partie expérimentale.

N-benzylidène amino-acétal diéthylique (I) ($C_{13}H_{19}O_2N$). — La méthode que nous avons employée est celle préconisée par Fischer ⁽¹⁰⁾ qui

(10) E. FISCHER, Ber. dtsh. Chem. Ges., 1893, 26, 467.

consiste à condenser directement l'aldéhyde benzoïque avec l'amino-acétal diéthylique, à froid (sans solvant).

Le N-benzylidène amino-acétal diéthylique est une huile mobile, jaune pâle, distillant sans décomposition. $E_{b_{12}}$: 151°-152°. Rendement : 94 p. 100.

Les bases de Schiff suivantes ont été préparées par le même procédé à partir de l'amino-acétal diéthylique et des aldéhydes correspondants (tableau I, p. 464).

N-(méthyl-4 benzylidène) amino-acétal diéthylique (II) ($C_{14}H_{21}O_2N$). — C'est un liquide mobile, jaune pâle, distillant sans décomposition. $E_{b_{23}}$: 179°-181° (*). Rendement : 80 p. 100.

N-(méthoxy-4 benzylidène) amino-acétal diéthylique (III) ($C_{14}H_{21}O_3N$). — C'est un liquide jaune pâle, mobile, distillant sans décomposition. $E_{b_{12}}$: 185°-187° (11). Rendement : 89 p. 100.

N-furfurylidène-amino-acétal diéthylique (IV) ($C_{11}H_{17}O_3N$). — C'est un liquide mobile, distillant sans décomposition, jaune quand il vient d'être distillé mais noircissant rapidement.

$E_{b_{20}}$: 145°-147° ; n_D^{48} : 1,493 ; d_4^{18} : 0,938.

Rendement : 85 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,61 ; H, 8,12. — Tr. : C, 62,50 ; H, 8,20.

Par hydrolyse acide (H_2SO_4 à 10 p. 100), on obtient : du furfural (phényl-hydrazone. F : 94°) et de l'amino-acétal diéthylique ($E_{b_{12}}$: 63°-65°).

CHAPITRE II

Action des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques.

A priori, l'action des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques est complexe. En effet, Grignard (12) et Späth (13) (14) ont montré que la fonction acétal donne avec les

(11) H. HELLER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1894, **27**, 3097.

(12) V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 1905 [3], **33**, 612.

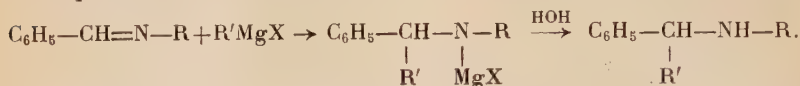
(13) E. SPÄTH, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 766

(14) E. SPÄTH, *Monatsh.*, 1914, **35**, 319.

organo-magnésiens des réactions de substitution, conduisant à des éthers oxydes.

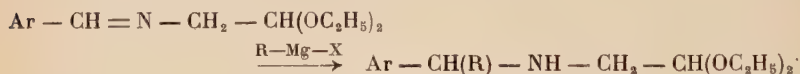


D'autre part, Busch et ses coll. ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ont obtenu une addition des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amines. Par hydrolyse des complexes formés, ils ont préparé les N-benzyl amines α substituées correspondantes :



Les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques, possédant à la fois une fonction acétal et une fonction imine, il est logique de penser que les organo-magnésiens vont agir soit sur l'une ou l'autre des deux fonctions en présence, soit sur les deux à la fois. On peut donc s'attendre à obtenir un mélange de plusieurs produits.

En fait, nous avons constaté, qu'en opérant dans l'éther, seule la fonction imine de ces composés fixe aisément les organo-magnésiens alors que la fonction acétal n'est pratiquement pas touchée. Après hydrolyse, en présence de chlorure d'ammonium, nous obtenons des N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués :



D'une manière générale, les rendements en N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués sont supérieurs à 50 p. 100. Ils sont meilleurs lorsque le radical R est aliphatique que lorsqu'il est aromatique. Une substitution sur le radical Ar entraîne une baisse du rendement plus ou moins sensible suivant la nature du radical R.

La passivité des organo-magnésiens vis-à-vis de la fonction acétal des N-benzylidène amino-acétals diéthyliques s'explique aisément. Nous avons opéré dans l'éther à la température ordinaire. Or, les auteurs ayant fait agir les organo-magnésiens sur une fonction acétal n'ont obtenu des résultats positifs qu'en chauffant le mélange réactionnel au-dessus de 100°, ou bien, comme l'indiquent Tschitschibabin et Jelgasin ⁽¹⁷⁾, en versant l'organo-magnésien dans l'acétal.





Il semble donc, *a priori*, difficile de faire agir les organo-magnésiens sur une fonction acétal en opérant au sein de l'éther, à température ordinaire.

⁽¹⁵⁾ M. BUSCH, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 2691.

⁽¹⁶⁾ M. BUSCH et R. RINK, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1907, **40**, 2096.

⁽¹⁷⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN et S. A. JELGASIN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 48.

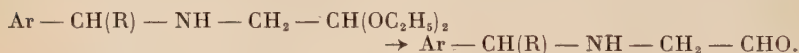
TABLEAU II

	Ar — CH = N — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂	RX	Ar — CH(R) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂
(V)	C ₆ H ₅ — CH = N — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .	C ₆ H ₅ Br	(C ₆ H ₅) ₂ — CH — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(VI)	<i>Id.</i>	(4) CH ₃ — C ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ — CH(4-CH ₃ — C ₆ H ₄) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(VII)	<i>Id.</i>	α -C ₁₀ H ₇ Br	C ₆ H ₅ — CH(α -C ₁₀ H ₇) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(VIII)	<i>Id.</i>	CH ₃ I	C ₆ H ₅ — CH(CH ₃) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(IX)	<i>Id.</i>	C ₃ H ₅ Br	C ₆ H ₅ — CH(C ₃ H ₅) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(X)	(4) CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH = N — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .	(4) CH ₃ — C ₆ H ₄ Br	(4-CH ₃ — C ₆ H ₄) ₂ — CH — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XI)	<i>Id.</i>	CH ₃ I	4-CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH(CH ₃)NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XII)	<i>Id.</i>	C ₂ H ₅ Br	4-CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH(C ₂ H ₅)NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XIII)	(4) CH ₃ O — C ₆ H ₄ — CH = N — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .	(4) CH ₃ O — C ₆ H ₄ Br	(4-CH ₃ O — C ₆ H ₄) ₂ — CH — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XIV)	<i>Id.</i>	CH ₃ I	4-CH ₃ O — C ₆ H ₄ — CH(CH ₃) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XV)	<i>Id.</i>	C ₂ H ₅ Br	4-CH ₃ O — C ₆ H ₄ — CH(C ₂ H ₅)NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XVI)		C ₆ H ₅ Br	 CH(C ₆ H ₅) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XVII)	<i>Id.</i>	CH ₃ I	 CH — (CH ₃) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .
(XVIII)	<i>Id.</i>	C ₂ H ₅ Br	 CH — (C ₂ H ₅) — NH — CH ₂ — CH(OC ₂ H ₅) ₂ .

Par contre, Busch et ses coll. (*loc. cit.*) ont obtenu très facilement les N-benzylamines par addition d'une solution étherée de N-benzylidène amine à un organo-magnésien, préparé lui-même dans l'éther.

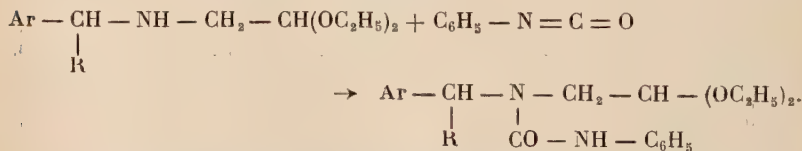
Nous avons constaté, qu'à côté du N-benzylamino-acétal diéthylique α substitué, nous obtenions un composé à double liaison carbone-azote, en très faible quantité. Si nous soumettons notre produit à l'hydrolyse acide (H_2SO_4 à 10 p. 100), à froid, la fonction acétal n'est pas attaquée, tout au moins pas avant 24 heures de contact, mais il se forme de l'aldéhyde de départ (100 à 150 mg pour 20 g de produit soumis à l'hydrolyse). Cet aldéhyde peut provenir soit de la coupure du N-benzylidène amino-acétal de départ, n'ayant pas réagi, soit de celle d'un produit secondaire. S'il nous a été facile d'identifier l'aldéhyde, par formation d'un dérivé solide caractéristique, par contre, il nous a été impossible d'isoler la partie basique de ce produit secondaire.

Nous venons de voir que la fonction acétal est assez difficile à hydrolyser par un acide minéral dilué, à froid. Par contre, l'hydrolyse se fait très aisément en présence d'un acide concentré à froid ou d'un acide dilué à chaud. Nous avons tenté cette hydrolyse, dans le but d'obtenir des amino-aldéhydes à partir des N-benzyl amino-acétals α substitués :



Quelles que soient les précautions prises, nous avons abouti à la résinification totale du produit. Cet échec s'explique du fait qu'à de très rares exceptions près, les amino-aldéhydes se polymérisent dès qu'ils ne sont plus en milieu fortement acide.

Nous avons montré la présence d'une fonction amine, non tertiaire, par formation, dans beaucoup de cas, d'une urée substituée, cristallisable, par action de l'isocyanate de phényle :

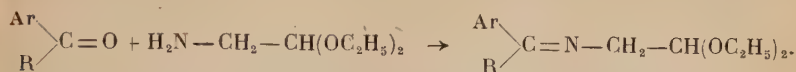


Nous avons confirmé la structure des N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués en préparant deux d'entre eux par une autre voie.

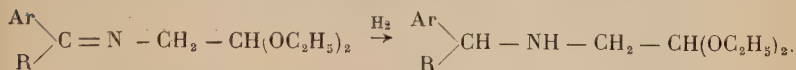
R. Quelet et coll. ⁽¹⁸⁾ ont montré que les cétones aromatiques se

⁽¹⁸⁾ R. QUELET, J. HOCH, C. BORGEL, M. MANSOURI, R. PINEAU, E. TCHIROUKINE et N. VINOT, *Bull. Soc. chim.*, 1956, 26.

condensent directement avec l'amino-acétal diéthylique en donnant les cétimino-acétals correspondants :



Par hydrogénation catalytique, en présence d'oxyde de platine, on obtient les N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués :



Cette méthode de préparation des N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués donne des rendements bien inférieurs à ceux obtenus dans la préparation de ces produits à partir des N-benzylidène amino-acétals diéthyliques et des organo-magnésiens. Ces mauvais rendements peuvent être attribués au fait que l'hydrogénation est difficile.

L'oxydation chromique du N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique a montré la présence du groupement $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}-$ dans sa molécule par formation de benzophénone, facilement identifiable par son oxime (F : 141°-142°).

Partie expérimentale.

N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique (V) ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$). — Le bromure de phénylmagnésium est préparé, dans l'éther anhydre, à partir de 26,5 g de bromobenzène (1,5 mol) et de 4 g de magnésium (1,5 mol). A cet organo-magnésien, on ajoute goutte à goutte 25 g (1 mol) de N-benzylidène amino-acétal diéthylique. Après addition de quelques centimètres cubes de cette imine, l'éther entre en ébullition, le mélange réactionnel épaissit et vire au jaune verdâtre. Après plusieurs heures de contact, à température ordinaire, le complexe est totalement précipité et forme une masse gris jaunâtre, très dure. Cette masse est chauffée 1 heure au bain-marie. Après refroidissement, l'hydrolyse est effectuée par de la glace en présence de chlorure d'ammonium. L'huile surnageante est extraite à l'éther.

Par distillation sous vide, on obtient :

- 1° du bromobenzène (Eb_{12} : 39°-40°) ;
- 2° du N-benzylidène amino-acétal diéthylique (Eb_{12} : 151°-153°- n_{D}^{22} : 1,510) ;
- 3° du biphenyle (F : 71°) ;
- 4° un liquide (Eb_{12} : 206-208°) qui est le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique ;
- 5° un peu de résines.

Le produit ainsi obtenu n'est pas pur ; il contient, en très faible quantité, un produit à double liaison carbone-azote que nous n'avons pas pu identifier.

Le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique est agité avec une solution d'acide sulfurique à 10 p. 100, qui coupe le produit à double liaison. La partie non basique est extraite à l'éther. Les bases sont ensuite libérées de leur sulfate par addition d'ammoniaque, elles sont extraites à l'éther et soumises à une distillation sous vide.

On obtient ainsi 25 g d'un liquide jaune, ce qui correspond à un rendement de 75 p. 100.

$E_{b_{12}}$: 206°-208° ; n_D^{22} : 1,538 ; d_4^{22} : 1,035.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,32 ; H, 8,43 ; N, 4,68. — Tr. : C, 76,50 ; H, 8,50 ; N, 4,70.

Ce liquide cristallise quand il est très pur et fond à 22°-23°.

La partie non basique, obtenue lors du traitement acide, est constituée par de l'aldéhyde benzoïque identifié par sa semi-carbazone (F : 222°).

URÉINE ($C_{26}H_{30}O_3N_2$). — Au N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique, dissous dans l'éther anhydre, on ajoute la quantité théorique d'isocyanate de phényle. Cette addition provoque un fort échauffement, l'éther entre en ébullition. Après refroidissement l'uréine cristallise. Les cristaux sont essorés, lavés à l'éther de pétrole anhydre jusqu'à disparition totale de l'odeur d'isocyanate de phényle et recristallisés dans l'alcool sous forme de prismes blancs. F : 115°-116°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,70 ; H, 7,23 ; N, 6,70. — Tr. : C, 74,69 ; H, 7,30 ; N, 6,77.

OXALATE. — Au N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique, dissous dans l'éther anhydre, on ajoute une solution d'acide oxalique dans l'acétone anhydre. Par agitation l'oxalate précipite. Il recristallise en aiguilles blanches, soyeuses, dans l'acétone. F : 147°-149°.

OXYDATION CHROMIQUE. — On dissout 2 g de N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique dans 5 cm³ d'acide acétique. A cette solution refroidie à 0°, on ajoute 4 g d'acide chromique dans 20 cm³ d'acide acétique. On abandonne à température ordinaire pendant 24 heures. La solution est alors versée dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 p. 100, les produits organiques sont extraits à l'éther. Après lavage à l'eau, la solution éthérée est exactement neutralisée par une lessive de soude à 30 p. 100. Le résidu obtenu, après élimination de l'éther, est transformé en oxime. On obtient un solide blanc identique à l'oxime de la benzophénone (F : 141°-142°).

Préparation du N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique à partir de la benzophénone et de l'amino-acétal diéthylique. — CONDENSATION DE L'AMINO-ACÉTAL DIÉTHYLIQUE ET DE LA BENZOPHÉNONE. — Cette condensation est effectuée comme l'ont indiqué R. Quelet et coll. (*loc. cit.*).

Par distillation, on obtient :

de l'amino-acétal (Eb₁₅ : 68°-70°) ;

de la benzophénone (Eb₁₅ : 198°-199°) ;

le cétimino-acétal diéthylique (Eb₁₅ : 210°-212°).

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. — On dissout 5 g de cétimino-acétal diéthylique dans 50 cm³ d'alcool absolu, on ajoute une faible quantité d'oxyde de platine. Le ballon dans lequel est introduit le mélange est relié à une source d'hydrogène et est soumis à une agitation mécanique. Au début de la réaction, l'absorption se fait normalement, puis elle se ralentit, au bout de plusieurs heures la quantité théorique d'hydrogène n'est pas encore absorbée. Après élimination de l'alcool, le produit est traité par de l'acide sulfurique à 10 p. 100 qui détruit le cétimino-acétal non hydrogéné. La base est libérée de son sulfate par l'ammoniaque et extraite à l'éther. Par distillation on obtient un liquide jaune (Eb₂₀ : 213°-216°) avec un rendement de l'ordre de 25 à 30 p. 100. Ce produit est le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique qui fournit une uréine (F : 115°-116°) identifiable avec celle obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique préparé à partir du bromure de phényl-magnésium et du N-benzylidène amino-acétal diéthylique.

Les composés suivants ont été obtenus de la même façon que le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique, par action des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques correspondants (tableau II, p. 467).

N-(α -para-tolyl benzyl) amino-acétal diéthylique (VI) (C₂₀H₂₇O₂N). — Liquide jaune, visqueux, stable. Rendement : 60 p. 100.

Eb₁₂ : 217°-220° ; n_D^{21} : 1,536 ; d_4^{21} : 1,025.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,74 ; H, 8,70. — Tr. : C, 76,61 ; H, 8,56.

URÉINE (C₂₇H₃₂O₃N₂). — Prismes blancs (alcool). F : 98°-100°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,06 ; H, 7,47 ; N, 6,49. — Tr. : C, 75,00 ; H, 7,45 N, 6,49.

OXALATE. — Fines aiguilles blanches (alcool). F : 133°-134°.

N-[α -(naphthyl-1) benzyl] amino-acétal diéthylique (VII) (C₂₃H₂₇O₂N). — Liquide jaune, très visqueux, peu stable, distillant avec décomposition. Rendement : 16 p. 100.

Eb₁ : 208°-212°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,15 ; H, 7,80. — Tr. : C, 79,20 ; H, 7,70.

URÉINE (C₃₀H₃₂O₃N₂). — Houppes blanches (alcool). F : 163°-165°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,99 ; H, 6,89 ; N, 5,99. — Tr. : C, 77,30 ; H, 6,92 ; N, 6,01.

N-(α -méthyl benzyl) amino-acétal diéthylique (VIII) (C₁₄H₂₃O₂N). — Liquide incolore, mobile, stable. Rendement : 80 p. 100.

Eb₁₂ : 143°-145° ; n_D^{24} : 1,487 ; d_4^{24} : 0,967.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,95 ; H, 9,78. — Tr. : C, 71,09 ; H, 9,71.

URÉINE (C₂₁H₂₈O₃N₂). — Prismes blancs (alcool). F : 80°-81°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,85 ; H, 7,93 ; N, 7,87. — Tr. : C, 70,81 ; H, 7,91 ; N, 7,76.

OXALATE. — Prismes brillants (alcool). F : 147°-148°.

N-(α -éthyl benzyl) amino-acétal diéthylique (IX) (C₁₅H₂₅O₂N). — Liquide incolore, mobile, stable. Rendement : 85 p. 100.

Eb₁₂ : 153°-155° ; n_D^{20} : 1,488 ; d_4^{20} : 0,962.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,77 ; H, 10,04 ; N, 5,58. — Tr. : C, 71,52 ; H, 9,67 ; N, 5,90.

OXALATE. — Houppes blanches (alcool). F : 120°-121°.

Préparation du N-(α -éthyl benzyl) amino-acétal diéthylique à partir de la propiophénone et de l' amino-acétal diéthylique. — Par condensation directe de l' amino-acétal diéthylique et de la propiophénone, on obtient un liquide par distillation qui est pratiquement incolore, instable et qui ne présente pas de point d'ébullition net.

Eb₁₅ : 155° à 165°.

Rendement : 55 p. 100.

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. — Elle fournit, avec un rendement d'environ 30 p. 100, un liquide incolore, mobile et stable dont les constantes sont identiques à celles du N-(α -éthyl benzyl) amino-acétal diéthylique.

Eb₁₂ : 153°-155° ; n_D^{20} : 1,488 ; d_4^{20} : 0,963.

Oxalate : F : 120°-121°.

N-[(α -para-tolyl méthyl-4) benzyl] amino-acétal diéthylique (X) ($C_{21}H_{29}O_2N$). — Liquide jaune, très visqueux, stable. Rendement : 50 p. 100.

$Eb_{0,5}$: 166°-168° ; n_D^{18} : 1,530 ; d_4^{18} : 1,012.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,13 ; H, 8,94. — Tr. : C, 77,42 ; H, 8,97.

CHLORHYDRATE ($C_{21}H_{30}O_2NCl$). — Poudre blanche (benzène). F : 195°-197° (décomposition).

Dosage de chlore : Calc. p. 100 : Cl, 9,8. — Tr. p. 100 : Cl, 10,1.

URÉINE ($C_{32}H_{36}O_3N_2$). — La phényl urée ne cristallisant pas, nous avons préparé l' α -naphtyl urée par action de l'isocyanate d' α -naphtyle sur le N-[(α -para-tolyl méthyl-4) benzyl] amino-acétal diéthylique.

Aiguilles blanches soyeuses (alcool). F : 152°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,48 ; H, 7,32 ; N, 5,65. — Tr. : C, 77,88 ; H, 7,39 ; N, 5,82.

N-(α -méthyl méthyl-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XI) ($C_{15}H_{25}O_2N$). — Liquide mobile, pratiquement incolore quand il vient d'être distillé, jaunissant rapidement à l'air. Rendement : 70 p. 100.

Eb_{27} : 178°-180° ; n_D^{16} : 1,486 ; d_4^{16} : 0,960.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,77 ; H, 10,04. — Tr. : C, 71,50 ; H, 9,85.

OXALATE. — Petits prismes blancs, brillants (alcool). F : 150°-152°.

N-(α -éthyl méthyl-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XII) ($C_{16}H_{27}O_2N$). — Liquide pratiquement incolore, mobile, stable. Rendement : 66 p. 100.

Eb_{14} : 165°-167° ; n_D^{18} : 1,486 ; d_4^{18} : 0,952.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,51 ; H, 10,27. — Tr. : C, 72,32 ; H, 10,17.

OXALATE. — Aiguilles (acétone). F : 119°-121°.

N-[(α -para-méthoxyphényl méthoxy-4) benzyl] amino-acétal diéthylique (XIII) ($C_{21}H_{29}O_4N$). — Liquide jaune, très visqueux, stable. Rendement : 50 p. 100.

$Eb_{0,7}$: 207°-209° ; n_D^{20} : 1,543 ; d_4^{20} : 1,097.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,25 ; H, 8,14. — Tr. : C, 70,22 ; H, 8,18.

URÉINE ($C_{28}H_{34}O_5N_2$). — Longues aiguilles blanches (alcool). F : 138°-140°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,35 ; H, 7,17 ; N, 5,86. — Tr. : C, 70,43 ; H, 7,19 ; N, 5,74.

N-(α -méthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XIV) ($C_{15}H_{25}O_3N$). — Liquide jaune pâle, mobile, stable. Rendement : 76 p. 100

Eb_{16} : 184°-185° ; n_D^{20} : 1,494 ; d_4^{20} : 1,009.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,47 ; H, 9,44 ; N, 5,25. — Tr : C, 67,33 ; H, 9,43 ; N, 5,37.

N-(α -éthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XV) ($C_{16}H_{27}O_3N$). — Liquide mobile, jaune pâle, devenant rose à la longue. Rendement : 72 p. 100.

Eb_{16} : 190°-191° ; n_D^{20} : 1,493 ; d_4^{20} : 1,001.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,38 ; H, 9,69 ; N, 4,99. — Tr. : C, 67,85 ; H, 9,62 ; N, 4,98.

CHLORHYDRATE ($C_{16}H_{28}O_3NCl$). — Poudre blanche (éther). F : 150° 155° (décomposition).

Dosage de chlore : Calc. p. 100 : Cl, 11,2. — Tr. : Cl, 10,9.

N-(α -phényl furfuryl) amino-acétal diéthylique (XVI) ($C_{17}H_{23}O_3N$). — Liquide mobile, jaune quand il vient d'être distillé, fonçant rapidement au contact de l'air. Rendement : 64 p. 100.

Eb_{23} : 205°-206° ; n_D^{21} : 1,512 ; d_4^{21} : 1,049.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,65 ; H, 8,02. — Tr. : C, 70,70 ; H, 8,05.

URÉE ($C_{24}H_{28}O_4N_2$). — Houppes blanches, jaunissant au contact de l'air (éther de pétrole). F : 86°-87°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,65 ; H, 6,92 ; N, 6,87. — Tr. : C, 70,50 ; H, 7,10 ; N, 6,78.

OXALATE. — Prismes blancs, brillants, devenant roses au contact de l'air (alcool). F : 126°-128°.

N-(α -méthyl furfuryl) amino-acétal diéthylique (XVII) ($C_{13}H_{21}O_3N$). — Liquide mobile, incolore quand il vient d'être distillé, jaunissant à la longue. Rendement : 74 p. 100.

Eb_{30} : 148°-149° ; n_D^{18} : 1,461 ; d_4^{18} : 0,995.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63,49 ; H, 9,33. — Tr. : C, 63,15 ; H, 9,32.

OXALATE. — Aiguilles blanches soyeuses (alcool). F : 145°-147°.

N-(α -éthyl furfuryl) amino-acétal diéthylique (XVIII) ($C_{13}H_{23}O_3N$). — Liquide mobile, incolore quand il vient d'être distillé, noircissant au contact de l'air. Rendement : 66 p. 100.

Eb_{10} : 144°-145° ; n_D^{46} : 1,460 ; d_4^{16} : 0,980.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 64,78 ; H, 9,62. — Tr. : C, 64,80 ; H, 9,44.

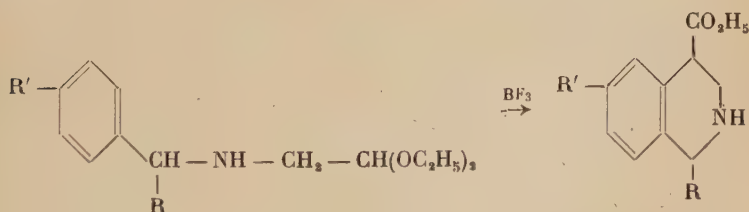
OXALATE. — Aiguilles blanches soyeuses (alcool). F : 138°-140°.

CHAPITRE II

Synthèse des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en 1.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la cyclisation des benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués, sous l'action du fluorure de bore. Nos essais, en employant la méthode classique de Fritsch et Pomeranz (*loc. cit.*) ou une méthode en dérivant ont abouti à la résinification totale du N-benzyl amino-acétal mis en jeu. Cet échec s'explique par le fait que la cyclisation a lieu en présence d'acide sulfurique à chaud. Or, nous savons que les acides hydrolysent facilement la fonction acétal dans ces conditions en libérant l'aldéhyde qui se condense avec la fonction amine.

Par contre, le fluorure de bore gazeux n'a pas d'action hydrolysante sur la fonction acétal. Il permet, par élimination d'une molécule d'alcool, d'obtenir des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en 1 :

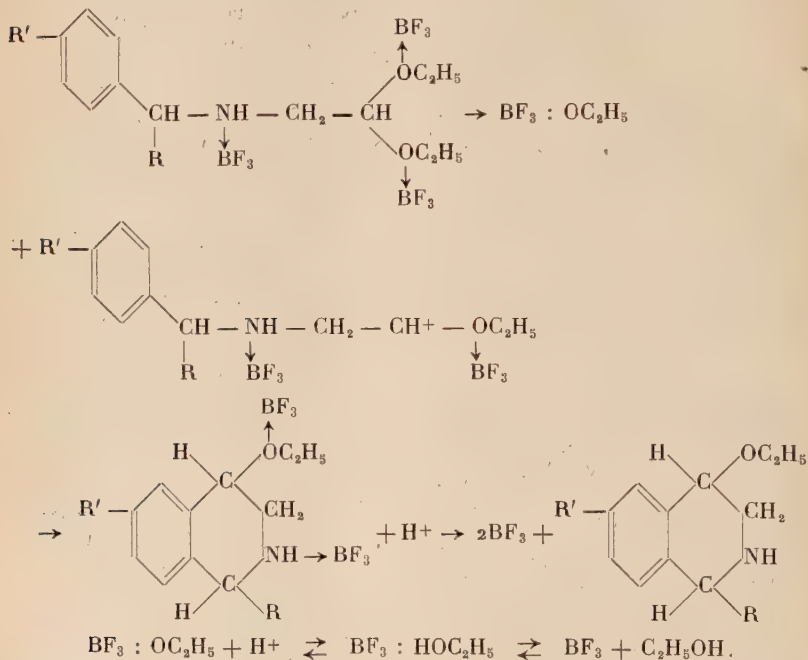


TABEAU III

	R	R'		R	R'
(XIX)	CH ₃ —	H —	(XXIII)	C ₂ H ₅ —	CH ₃ —
(XX)	C ₂ H ₅ —	H —	(XXIV)	(4)-CH ₃ — C ₆ H ₄ —	CH ₃ —
(XXI)	C ₆ H ₅ —	H —	(XXV)	CH ₃ —	CH ₃ O —
(XXII)	CH ₃ —	CH ₃ —	(XXVI)	C ₂ H ₅ —	CH ₃ O —

Quels que soient les radicaux R et R', nous avons constaté qu'une molécule de N-benzyl amino-acétal nécessite 3 molécules de fluorure de bore. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante :

Le fluorure de bore est un accepteur d'électrons puissant, or, l'azote et l'oxygène sont des donneurs d'électrons, il y aura donc formation de composés de coordination entre le fluorure de bore et les atomes d'azote et d'oxygène de la molécule de N-benzyl amino-acétal, l'un des groupements « éthoxy » s'élimine avec une molécule de fluorure de bore pour donner un ion carbénium intermédiaire qui se cyclise :



Le mode opératoire est simple : on fait passer un courant de fluorure de bore gazeux (obtenu par chauffage modéré d'une solution de BF_3 dans l'anisole) dans une solution de N-benzyl-amino-acétal diéthylique dans le dichloréthane à 0° , jusqu'à saturation.

Les difficultés rencontrées au cours de ces essais de cyclisation sont dues au fait que la fonction amine des N-benzyl amino-acétals diéthyliques et le fluorure de bore forment des complexes stables.

Nous allons maintenant étudier la stabilité de ces complexes. Notre étude se bornera aux cas des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines et des méthyl-6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Les méthoxy-6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines sont trop instables pour pouvoir faire l'objet de cette étude. La présence des

complexes fluoboriques, même à l'état de traces, se manifeste par la coloration en rouge du composé isoquinoléique, en présence d'air. Dans le cas des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, cette coloration se développe au bout de quelques heures ; elle est instantanée dans le cas des éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Il apparaîtrait donc que ces dernières retiennent plus fortement le fluorure de bore que les éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines ou tout du moins que la présence des complexes se manifeste plus rapidement.

Plusieurs essais nous ont permis de constater que la soude et la potasse en solution aqueuse à 10-15 p. 100 sont les meilleurs agents de destruction des complexes. Nous avons préféré la soude à la potasse car, cette dernière, bien que plus énergique, forme des fluoborates insolubles dans l'eau. Par contact des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines avec la lessive de soude à 15 p. 100 pendant 3 jours, le complexe est totalement détruit, le produit ne rougit plus à l'air. Dans le cas des éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, les complexes ne sont pas totalement détruits par ce même traitement, elles rougissent à l'air, après quelques heures, il faut alors opérer avec une solution de potasse à 15 p. 100.

Jusqu'à présent nous n'avons tenu compte que du substituant en position 6, le substituant en position 1 joue aussi un rôle. Les considérations ci-dessus ne sont en effet valables que si le substituant en 1 est aliphatique. Quel que soit le substituant en 6 si celui en 1 est aromatique, les complexes sont beaucoup moins stables ; ils sont détruits totalement par un contact de 12 heures avec une lessive de soude à 15 p. 100. Cette observation est en accord avec celle faite par Heerwein et Pannwitz ⁽¹⁹⁾ pour les alcools. Ces auteurs ont montré que la stabilité des complexes fluorure de bore-alcools décroissait si un groupe polaire ou facilement polarisable tel que : CH_2Cl —, CCl_3 — ou C_6H_5 — était en ortho de la fonction alcool. Dans notre cas les groupements C_6H_5 — ; (4) CH_3 — C_6H_4 — sont en ortho de la fonction amine.

Dans cette étude nous n'avons pas fait intervenir les complexes formés par BF_3 et la fonction éther oxyde, ils sont peu stables.

D'autre part, il est intéressant d'étudier les variations des rendements en fonction de divers facteurs. Le rendement dépend :

1° De la teneur en eau du dichloréthane employé comme solvant. Le rendement baisse de 5 à 7 p. 100 si le dichloréthane employé est préalablement séché. Il est probable que des traces d'eau catalysent la réaction.

2° Du degré d'ancienneté de la solution de BF_3 dans l'anisole. Le rendement de cyclisation baisse de 4 à 5 p. 100 si l'anisole est saturé

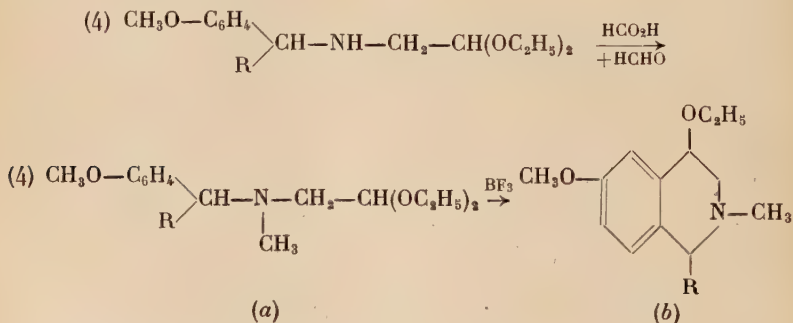
(19) H. HEERWEIN et W. PANNWITZ, *J. prakt. Chem.*, 1934, **141**, 123.

plusieurs mois à l'avance. Dans le cas de N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques la cyclisation ne se fait pas dans ces conditions, il faut de l'anisole fraîchement saturé de BF_3 .

3° Des substituants en position 6 (R') du noyau isoquinoléique. Si $\text{R}' = \text{H}$ — ou si $\text{R}' = \text{CH}_3$ — les rendements sont comparables et de l'ordre de 50 à 70 p. 100 quel que soit le substituant en position 1 (R). Si $\text{R}' = \text{CH}_3\text{O}$ —, le rendement tombe à 10-20 p. 100 et si R est aromatique la cyclisation n'a pas lieu.

Les mauvais rendements observés lors de la cyclisation de N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques sont probablement dus à la présence d'une fonction amine secondaire. Nous avons pensé bloquer cette fonction en l'acétylant. Ces essais ont abouti à un échec, la cyclisation du dérivé acétylé des N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals conduit à une résinification.

Par contre, en méthylant l'amine secondaire par action du formaldéhyde et de l'acide formique, nous obtenons des résultats intéressants. La cyclisation des N-méthyl N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques (a), par action du fluorure de bore, conduit aux N-méthyl éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines (b), avec des rendements de 45-50 p. 100 :



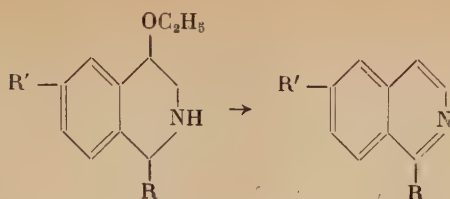
(a) (XXVII) $\text{R} = \text{CH}_3$ — ; (XXIX) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

(b) (XXVIII) $\text{R} = \text{CH}_3$ — ; (XXX) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Dans le cas du N-[(α -para-méthoxyphényl méthoxy-4) benzyl] amino-acétal diéthylique la méthylation ne se fait pas.

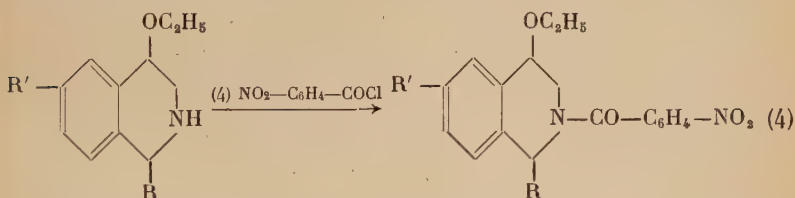
En soumettant à l'action du fluorure de bore les N-furfuryl amino-acétals diéthyliques, nous avons pensé pouvoir obtenir des furo-tétrahydroisoquinoléines. Cette cyclisation n'est pas réalisable du fait de la fragilité particulière du noyau furannique.

La décomposition catalytique, sur charbon palladié, permet de passer directement des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines aux isoquinoléines, par perte d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'hydrogène. Ces isoquinoléines ont été isolées à l'état de picrate :



Dans le cas des N-méthyl méthoxy-6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines il est impossible d'obtenir les N-méthyl méthoxy-6 dihydro-1.2 isoquinoléines par le même procédé. Il est probable que le palladium élimine d'abord les deux atomes d'hydrogène situés en 1.2 avec formation de l'éthoxy-4 dihydro-3.4 isoquinoléine. La formation de cette double liaison en 1.2 activerait le départ d'une molécule d'alcool. Dans le cas des N-méthyl tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, le départ des hydrogènes situés en 1.2 étant impossible, l'élimination de l'alcool n'a pas lieu.

La fonction amine secondaire des tétrahydroisoquinoléines a été mise en évidence par formation, dans la plupart des cas, de para-nitrobenzamides cristallisables :



Dans le cas de la phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et de la *p*-tolyl-1 éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine nous avons isolé deux produits, de même formule brute, correspondant probablement à deux isomères *cis* et *trans*. Cette isomérisie *cis-trans* peut être attribuée à la position des groupements « éthoxy » et R par rapport au noyau. Nous n'avons pas isolé ces isomères dans le cas où R est aliphatique. Il est probable que dans ce cas les isomères ne présentent pas de différence de solubilité assez nette.

Partie expérimentale.

Nous décrivons deux modes opératoires. Nous avons d'abord cherché à obtenir des produits purs, débarrassés de toute trace de complexe fluoborique. D'autre part, il nous a paru intéressant d'obtenir les mêmes produits avec de meilleurs rendements quitte à ne pas détruire totalement les complexes, qui, à l'état de traces, ne gênent pas pour les réactions ultérieures.

1) Cyclisation des N-benzyl amino-acétals diéthyliques.

Méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XIX) ($C_{12}H_{17}ON$). —
MODE OPÉRATOIRE A. — L'appareillage est constitué par un ballon à fond rond contenant une solution d'anisole saturée de fluorure de bore, surmonté d'un réfrigérant ascendant. Un tube de verre relie le haut de ce réfrigérant à un flacon laveur de Durand (contenant quelques centimètres cubes de dichloréthane) lui-même relié au ballon dans lequel a lieu la réaction. Ce ballon possède une tubulure centrale à laquelle est ajusté un système d'agitation mécanique et trois tubulures latérales : une pour l'arrivée de BF_3 , une pour sa sortie et une pour le thermomètre. Les connexions entre les diverses parties du montage sont assurées par des tubes et bouchons en matière plastique qui résiste relativement mieux au fluorure de bore que le caoutchouc. Le ballon à tubulures est plongé dans un mélange réfrigérant.

Dans le ballon à tubulures on introduit 10 g de N-(α -méthyl benzyl) amino-acétal diéthylique dissous dans 30 cm³ de dichloréthane. Quand la température de la solution est voisine de 0°, on chauffe le ballon contenant l'anisole avec une petite flamme. Une fois l'air totalement chassé de l'appareillage, celui-ci se remplit de fluorure de bore, l'absorption ne commence qu'après quelques minutes. Après ce temps de démarrage, l'absorption a lieu intégralement, même si le débit de fluorure de bore est assez rapide. La température du mélange réactionnel monte jusqu'à 10° et même 20°. La saturation par le fluorure de bore dure environ 1 heure. Après ce temps, la solution devenue très foncée est encore agitée quelques minutes. On ajoute, en maintenant le ballon toujours dans le mélange réfrigérant, 100 cm³ de lessive de soude à 15 p. 100. La température s'élève à 40°-50°, le fluorure de bore se dégage abondamment et la solution vire au jaune pâle. L'agitation mécanique est maintenue 1 heure. La solution est diluée à l'éther. Cette solution étherée est laissée en contact avec la soude pendant 3 jours. La solution étherée est épuisée par plusieurs lavages à l'acide sulfurique à 10 p. 100, glacé. Les bases sont libérées de leur sulfate par l'ammoniaque et extraites à l'éther.

Par distillation, sous pression réduite, on obtient un liquide pratiquement incolore, mobile, distillant sans décomposition. Il reste une assez grande quantité de résines. Rendement : 54 p. 100.

Eb_{20} : 154°-158° ; n_D^{21} : 1,535 ; d_4^{21} : 1,041.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,46 ; H, 8,97. — Tr. : C, 75,60 ; H, 8,75.

La solution éther-dichloréthane, ne contenant plus de bases, a été lavée au carbonate de soude et les solvants ont été distillés. Dans quel-

ques très rares cas, comme celui-ci, il a été possible d'isoler une très faible quantité de cétone. Mais dans la majorité des cas nous n'avons obtenu que des résines. Nous avons isolé de l'acétophénone, identifiée par sa phényl-hydrazone (F : 106°).

MODE OPÉRATOIRE B. — La cyclisation est effectuée de la même façon que précédemment. La neutralisation de la solution est effectuée par 100 cm³ de lessive de soude à 15 p. 100. Après 15 heures de repos on reprend à l'éther, on lave plusieurs fois la solution à l'eau, le mélange éther-dichloréthane est distillé à pression ordinaire. Le résidu est distillé sous vide. On obtient d'abord un peu de dichloréthane, puis il se forme d'abondantes fumées dues à la décomposition des complexes, il passe ensuite un liquide jaune pâle qui est la méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (Eb₂₄ : 150°-154°) (n_D^{20} : 1,534), le rendement est de 70 p. 100.

Ce produit, mis en présence d'air commence à devenir rose en surface au bout de quelques heures. La coloration gagne progressivement les couches inférieures.

DÉRIVÉ N-NITROBENZOYLÉ (C₁₉H₂₀O₄N₂). — A l'éthoxytétrahydroisoquinoléine dissoute dans la pyridine, on ajoute la quantité calculée de chlorure de *p*-nitrobenzoyl. On chauffe 1 heure au bain-marie. Après refroidissement, on verse dans l'eau acidulée. Au bout de quelques jours on recueille les cristaux.

Ce sont des prismes blancs recristallisant dans l'alcool. F : 114°-115°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,11 ; H, 5,93 ; N, 8,24. — Tr. : C, 66,82 ; H, 6,03 ; N, 8,06.

OXALATE. — Aiguilles blanches (alcool). F : 164°-165°.

Passage au picrate de la méthyl-1 isoquinoléine (C₁₆H₁₂O₇N₄). — On dissout 0,5 g de méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine dans 15 cm³ de tétraline, on ajoute 0,1 g de charbon palladié à 1 p. 100. On chauffe 2 heures à ébullition de la tétraline. Après refroidissement, on filtre la solution, on lave le charbon palladié plusieurs fois à l'éther. On extrait les bases avec une solution d'acide sulfurique à 10 p. 100. Les bases sont libérées de leur sulfate par l'ammoniaque et extraites à l'éther. Le résidu, obtenu après distillation de l'éther, est transformé en picrate qui précipite immédiatement. Fines aiguilles jaunes (alcool méthylique). F : 228°-230° (décomposition) ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾. Rendement : 52 p. 100.

Les composés suivants ont été obtenus par cyclisation des N-benzyl

⁽²⁰⁾ A. PICTET et A. GAMS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1910, **43**, 2389.

⁽²¹⁾ E. SPÄTH, F. BERGER et W. KUNTARA, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 134.

mino-acétals diéthyliques correspondants (tableau III, p. 475), par un procédé identique à celui employé pour la préparation de la méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine ou en dérivant (*).

Ethyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XX) ($C_{13}H_{19}ON$). — Liquide mobile, pratiquement incolore, distillant sans décomposition.

Eb_{24} : 157° - 160° ; n_D^{21} : 1,527 ; d_4^{21} : 1,018.

Rendements : méthode A : 50 p. 100 ; méthode B : 65 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,16 ; H, 9,34. — Tr. : C, 76,16 ; H, 9,31.

DÉRIVÉ N-NITROBENZOYLÉ ($C_{20}H_{22}O_4N_2$). — Prismes blancs, brillants (alcool). F : 167° - 168° .

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,85 ; H, 6,26 ; N, 7,91. — Tr. : C, 67,90 ; H, 6,46 ; N, 8,02.

OXALATE. — Aiguilles blanches (alcool). F : 149° - 150° .

Ethyl-1 isoquinoléine ($C_{11}H_{11}N$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique du composé précédent et est isolée sous forme de picrate qui se présente en fines aiguilles jaunes (alcool). F : 208° - 210° (décomposition) ⁽²¹⁾. Rendement : 54 p. 100.

Phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXI) ($C_{17}H_{19}ON$). — Elle est obtenue en cyclisant le N-(α -phényl benzyl) amino-acétal diéthylique, par la méthode A, avec un rendement de 66 p. 100, en laissant la solution d'isoquinoléine dans le dichloréthane seulement 15 heures en contact avec la lessive de soude à 15 p. 100. Si on la prépare suivant la méthode B, à la distillation il y a une forte décomposition. On obtient une faible quantité de phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et de la phényl-1 isoquinoléine (F : 90° - 92°), avec un rendement d'environ 30 p. 100.

La phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine est un liquide jaune, très visqueux, stable.

Eb_{13} : 197° - 199° ; n_D^{21} : 1,588 ; d_4^{21} : 1,098.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,70 ; H, 7,57. — Tr. : C, 81,00 ; H, 7,10.

DÉRIVÉ N-BENZOYLÉ ($C_{24}H_{23}O_2N$). — Il est obtenu par action du chlorure de benzoyle sur l'éthoxytétrahydroisoquinoléine dissoute dans la pyridine.

Par recristallisation dans l'alcool, on obtient :

(*) Les modifications apportées au mode opératoire seront signalées au fur et à mesure.

1° Des houppes blanches, fondant à 149°-150°, avec un rendement de 60 p. 100 environ et dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,74 ; H, 6,49 ; N, 3,92. — Tr. : C, 80,40 ; H, 6,74 ; N, 4,01.

2° Des aiguilles blanches, soyeuses fondant à 158°-159°, avec un rendement d'environ 10 p. 100 ;

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,74 ; H, 6,49. — Tr. : C, 80,71 ; H, 6,46.

OXALATE. — Fines aiguilles blanches soyeuses (alcool). F : 192°-194°.

Phényl-1 isoquinoléine ($C_{15}H_{11}N$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de la phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, avec un rendement de 30 p. 100. Aiguilles blanches (éther de pétrole). F : 92° (22).

2) Cyclisation des N-(méthyl-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques.

Du fait de la grande stabilité des complexes fluoboriques, dans le cas présent, nous avons été amenés à modifier légèrement le mode opératoire A de la façon suivante :

Après distillation, les méthyl-6 et éthyl-6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, devenues rouges immédiatement par contact de l'air sont dissoutes dans du chloroforme et agitées avec une solution aqueuse de potasse à 15 p. 100 jusqu'à ce que la solution chloroformique ait perdu sa coloration rouge. Cette opération demande 3 à 4 jours. Après extraction et distillation les tétrahydroisoquinoléines ne se colorent plus en rouge. Le mode opératoire B n'a pas été modifié.

Diméthyl-1.6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXII) ($C_{13}H_{15}ON$). — Liquide pratiquement incolore, mobile, stable, distillant sans décomposition.

Eb_{21} : 163°-165° ; n_D^{19} : 1,534 ; d_4^{19} : 1,018.

Rendements : méthode A : 51 p. 100 ; méthode B : 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,16 ; H, 9,34. — Tr. : C, 76,39 ; H, 9,37.

DÉRIVÉ N-NITROBENZOYLÉ ($C_{20}H_{22}O_4N_2$). — Fines aiguilles blanches (alcool). F : 142°-143°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,85 ; H, 6,26 ; N, 7,91. — Tr. : C, 67,83 ; H, 6,41 N, 8,01.

(22) A. PICTET et F. W. KAY, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 1976.

OXALATE. — Fines aiguilles blanches, soyeuses (alcool). F : 170°-171°.

Diméthyl-1.6 isoquinoléine ($C_{11}H_{11}N$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de la diméthyl-1.6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, elle est isolée sous forme de picrate qui se présente en houppes jaunes (alcool). F : 218°-220° (décomposition). Rendement : 63 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 52,89 ; H, 3,66 ; N, 14,52. — Tr. : C, 52,85 ; H, 3,89 ; N, 14,40 pour $C_{17}H_{14}O_7N_4$.

Ethyl-1 méthyl-6 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXIII) ($C_{14}H_{21}ON$). — Liquide peu coloré, mobile, stable.

Eb_{18} : 165°-166° ; n_D^{17} : 1,532 ; d_4^{17} : 1,008.

Rendements : méthode A : 50 p. 100 ; méthode B : 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,78 ; H, 9,67. — Tr. : C, 77,23 ; H, 9,31.

OXALATE. — Poudre blanche (acétone). F : 110°-112°.

Ethyl-1 méthyl-6 isoquinoléine ($C_{12}H_{13}N$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de l'éthyl-1 éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et est isolée sous forme de picrate se présentant en aiguilles jaunes, soyeuses (alcool). F : 215°-217° (décomposition). Rendement : 57 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 54,05 ; H, 4,03 ; N, 14,01. — Tr. : C, 53,62 ; H, 4,42 ; N, 13,99 pour $C_{18}H_{16}O_7N_4$.

p-tolyl-1 éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXIV) ($C_{19}H_{23}ON$). — Elle est obtenue par cyclisation du N-[(α -para-tolyl méthyl-4) benzyl] amino-acétal diéthylique par le mode opératoire décrit pour la préparation de la phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, avec un rendement de 58 p. 100.

C'est un liquide jaune, très visqueux, stable.

$Eb_{0,75}$: 155°-158° ; n_D^{18} : 1,574 ; d_4^{18} : 1,068.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,21 ; H, 8,25. — Tr. : C, 80,73 ; H, 8,27.

DÉRIVÉ N-NITROBENZOYLÉ ($C_{26}H_{26}O_4N_2$). — Par cristallisation dans l'alcool, on obtient une fraction importante se présentant sous forme de prismes allongés, blancs. F : 151°-152° et une très faible quantité de fines aiguilles blanches. F : 131°-132°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,62 ; H, 6,09 ; N, 6,52. — Tr. : C, 72,62 ; H, 6,18 ; N, 6,38.

OXALATE. — Poudre blanche (alcool). F : 205°-207°.

***p*-tolyl-1 méthyl-6 isoquinoléine** ($C_{16}H_{13}N$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de la *p*-tolyl-1 éthoxy-4 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine avec un rendement de 32 p. 100. Poudre blanche (éther de pétrole). F : 114°-115°⁽²³⁾.

3) Cyclisation des N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques.

La cyclisation est toujours effectuée selon le mode opératoire B décrit dans la première partie de ce chapitre. Mais, en raison de la grande instabilité des tétrahydroisoquinoléines obtenues, le mode opératoire a été modifié de la façon suivante :

Après saturation par le fluorure de bore, la solution de tétrahydroisoquinoléine dans le dichloréthane est neutralisée par de la lessive de soude à 15 p. 100. Aussitôt après, on procède à l'extraction à l'éther le plus rapidement possible. Le produit est ensuite distillé sous vide. Cette distillation est accompagnée d'une très forte décomposition et e résidu résinifié est très important.

Méthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXV) ($C_{13}H_{19}O_2N$). — Liquide jaune, très instable, devenant rouge assez rapidement du fait qu'il est impossible de détruire les complexes fluoboriques sans détruire le produit lui-même. Eb₂₀ : 175°-178°. Rendement : 23 p. 100.

Du fait de son instabilité le produit n'a pas été isolé à l'état pur et il n'a pas été possible de l'analyser, ni de déterminer ses constantes physiques (indice et densité).

URÉINE CORRESPONDANTE ($C_{20}H_{24}O_3N_2$). — Le chauffage détruisant le produit, nous avons préféré pour le caractériser préparer l'uréine par action de l'isocyanate de phényle plutôt que le dérivé N-nitrobenzoylé.

Cette uréine est un solide blanc, cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles. F : 179°-180°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,65 ; H, 7,12 ; N, 8,24. — Tr. : C, 70,98 ; H, 6,90 ; N, 8,29.

OXALATE. — Fines aiguilles grisâtres (alcool). F : 174°-175°.

Méthyl-1 méthoxy-6 isoquinoléine ($C_{11}H_{11}ON$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de la méthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et est isolée sous forme de picate.

Houppes jaune foncé (alcool). F : 203°-205° (décomposition). Rendement : 50 p. 100.

⁽²³⁾ R. QUELET et J. HOCH, *C. R.*, 1954, **238**, 1887.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 50,79 ; H, 3,51 ; N, 13,94. — Tr. : C, 50,40 ; H, 3,73 ; N, 13,84 pour $C_{17}H_{14}O_8N_4$.

Ethyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXVI) ($C_{14}H_{21}O_2N$). — Liquide jaune, très instable. Eb_{20} : 178°-180°. Rendement : 12 p. 100.

Ce produit ne fournit pas de dérivé caractéristique sauf :

L'OXALATE. — Aiguilles blanches (acétone), jaunissant rapidement. F : 178°-180°.

Ethyl-1 méthoxy-6 isoquinoléine ($C_{12}H_{13}ON$). — Elle est obtenue par décomposition catalytique de l'éthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine et est isolée sous forme de picrate qui cristallise en aiguilles jaunes dans l'alcool. F : 185°-187° (décomposition). Rendement : 48 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 51,97 ; H, 3,88 ; N, 13,47. — Tr. : C, 52,08 ; H, 3,84 ; N, 13,51 pour $C_{18}H_{16}O_8N_4$.

4) Cyclisation des N-méthyl-N-(méthoxy-4 benzyl) amino-acétals diéthyliques.

Préparation du N-méthyl N-(α -méthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XXVII) ($C_{16}H_{27}O_3N$). — A 14 g de N-(α -méthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique, on ajoute : 22 g d'acide formique à 96-98 p. 100 et 22 g de formaldéhyde à 30 p. 100. Par mélange des trois produits il y a échauffement. On observe un fort dégagement gazeux, la solution devient rouge foncé. On chauffe avec précaution pendant 16 heures. Après refroidissement, on verse dans l'eau. On extrait à l'éther les produits non basiques. Les bases sont libérées de leurs sels par l'ammoniaque et extraites à l'éther.

Par distillation sous vide, on obtient un liquide stable, peu coloré, distillant sans décomposition ; avec un rendement de 76 p. 100.

Eb_{17} : 186°-188° ; n_D^{17} : 1,494 ; d_4^{17} : 1,002.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,38 ; H, 9,69. — Tr. : C, 68,54 ; H, 9,81.

N-méthyl méthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXVIII) ($C_{14}H_{21}O_2N$). — La cyclisation du produit précédent est effectuée selon le procédé décrit dans la première partie de ce chapitre, au paragraphe B. On obtient, avec un rendement de 45 p. 100, un liquide jaune, peu stable, ne se colorant pas en rouge à l'air, distillant sans décomposition.

Eb_{22} : 183°-184° ; n_D^{17} : 1,528 ; d_4^{17} : 1,059.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,55 ; H, 9,01. — Tr. : C, 71,47 ; H, 8,98.

IODOMÉTHYLATE ($C_{15}H_{24}O_2NI$). — A la N-méthyl méthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine dissoute dans la quantité nécessaire d'alcool absolu, on ajoute 2 fois la quantité théorique d'iodure de méthyle. Après 10 minutes de contact le mélange s'échauffe. On chauffe 1 heure au bain-marie. Après quelques jours l'iodométhylate cristallise. Il est recristallisé dans l'alcool absolu et se présente en fines aiguilles blanches. F : 156°-157° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 47,79 ; H, 6,42 ; N, 3,72. — Tr. : C, 48,20 ; H, 6,76 ; N, 3,73.

N-méthyl N-(α -éthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (XXIX) ($C_{17}H_{29}O_3N$). — Ce composé est obtenu par méthylation du N-(α -éthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique, avec un rendement de 86 p. 100. C'est un liquide jaune pâle, stable.

Eb_{18} : 192°-194° ; n_D^{18} : 1,494 ; d_4^{18} : 0,996.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,21 ; H, 9,91. — Tr. : C, 69,44 ; H, 9,68.

N-méthyl éthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXX) ($C_{15}H_{23}O_2N$). — Elle est obtenue par cyclisation du produit précédent, avec un rendement de 44 p. 100. C'est un liquide jaune, instable.

Eb_{18} : 184°-186° ; n_D^{19} : 1,525 ; d_4^{19} : 1,035.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,35 ; H, 9,31. — Tr. : C, 72,82 ; H, 9,60.

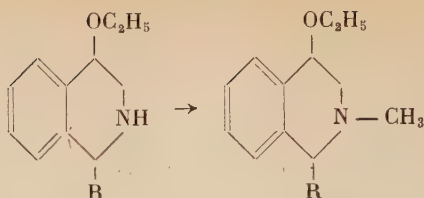
IODOMÉTHYLATE ($C_{16}H_{26}O_2NI$). — Aiguilles blanches (alcool absolu). F : 132°-134° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 49,15 ; H, 6,70 ; N, 3,58. — Tr. : C, 48,85 ; H, 7,20 ; N, 3,65.

CHAPITRE IV

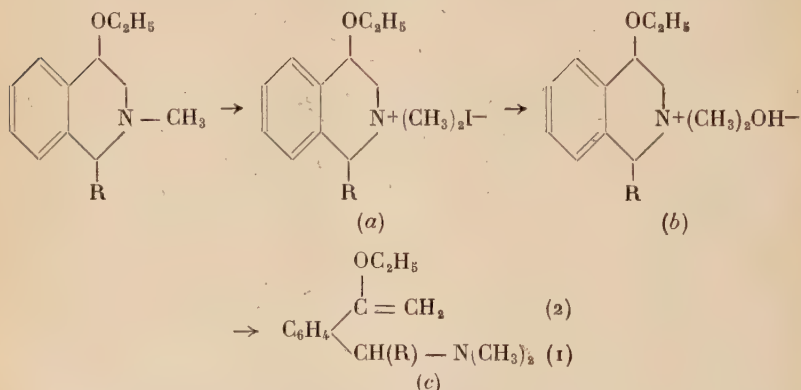
Dégradation d'Hofmann appliquée aux éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines substituées en 1.

Par action du mélange acide formique-formaldéhyde sur les éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, on obtient les N-méthyl éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines, avec de bons rendements.



(XXXI) $\text{R} = \text{CH}_3 -$; (XXXII) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5 -$; (XXXIII) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 -$.

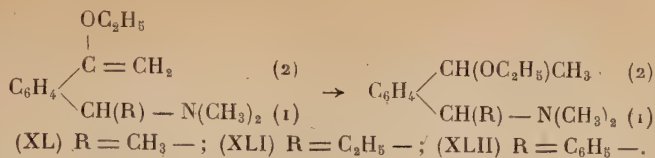
Par action d'un excès d'iodure de méthyle, on passe aux iodométhylates (a) correspondants, avec des rendements quantitatifs. L'oxyde d'argent transforme les iodométhylates, en solution hydroalcoolique, en hydroxydes (b) que nous n'avons pas isolés. Par décomposition, sous vide, les hydroxydes perdent une molécule d'eau ce qui provoque l'ouverture du cycle. Nous obtenons ainsi, dans de très bonnes conditions, des N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) benzylamines α substituées (c) :



(a) (XXXIV) $\text{R} = \text{CH}_3 -$; (XXXV) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5 -$; (XXXVI) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 -$.

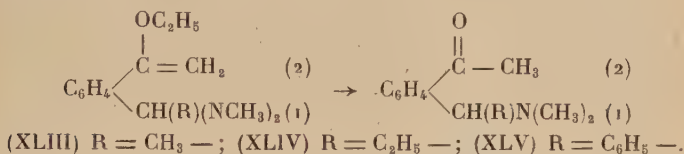
(c) (XXXVII) $\text{R} = \text{CH}_3 -$; (XXXVIII) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5 -$; (XXXIX) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 -$.

La double liaison de ces bases vinyliques est mise en évidence par hydrogénation. Celle-ci peut se faire catalytiquement, par l'hydrogène moléculaire, en présence de nickel de Raney, ou bien chimiquement par l'alcool absolu et le sodium. La comparaison de ces deux procédés nous a montré la supériorité de l'hydrogénation chimique. L'hydrogénation catalytique est très lente et ne se fait pas totalement; elle est stoppée quand les 2/5 de la quantité théorique d'hydrogène sont absorbés ce qui donne, finalement, les N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyéthyl) benzylamines α substituées avec des rendements de l'ordre de 25 à 30 p. 100. Par hydrogénation chimique nous obtenons les mêmes produits avec un rendement de 60 p. 100.



Ces composés, difficiles à séparer des bases vinyliques de départ du fait de l'identité des points d'ébullition, ont été caractérisés et analysés sous forme de picrates.

Les N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) benzylamines α substituées s'hydrolysent en milieu acide dilué avec formation de N-N-diméthyl ortho-acétyl benzylamines α substituées :



Ces amino-cétones sont des composés instables qui ont été identifiés et analysés sous forme d'oximes et de picrates. Elles forment facilement des combinaisons bisulfittiques.

Partie expérimentale.

N-méthyl méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1-2-3-4 isoquinoléine (XXXI) ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$). — La méthylation de la méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine est effectuée par le mélange acide formique-formaldéhyde, dans les conditions indiquées pour la préparation du N-méthyl N-(α -méthyl méthoxy-4 benzyl) amino-acétal diéthylique (p. 486). Le rendement est de 74 p. 100.

La N-méthyl méthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine est un liquide mobile, jaune, brunissant assez rapidement, dont les constantes physiques sont les suivantes :

Eb_{18} : 146° - 148° ; n_D^{19} : 1,530 ; d_4^{19} : 1,008.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,16 ; H, 9,34. — Tr. : C, 76,44 ; H, 9,27.

Iodométhylate (XXXIV) ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ONI}$). — Il est préparé de façon identique à celui de la N-méthyl méthyl-1 éthoxy-4 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (p. 487).

C'est un solide jaunâtre, obtenu avec un rendement quantitatif. Par recristallisation dans l'alcool absolu il se forme des aiguilles blanches. F : 172° - 173° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 48,46; H, 6,39; N, 4,04. — *Tr.* : C, 48,96; H, 6,57; N, 4,02.

***N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -méthyl benzylamine* (XXXVII)** ($C_{14}H_{21}ON$). — A 10 g. d'iodométhylate brut, dissous dans 200 cm³ d'alcool éthylique à 50 p. 100, on ajoute 4,2 g d'oxyde d'argent (préparé par action de la potasse sur le nitrate d'argent). Ce mélange est agité mécaniquement pendant 15 heures. Le liquide jaune clair au départ est devenu brun. On filtre les sels d'argent, on les lave plusieurs fois à l'alcool. On élimine l'alcool et l'eau du filtrat par distillation sous vide. Le résidu brun est transvasé dans un ballon à distiller et est décomposé sous vide. Il distille d'abord de l'eau, puis en continuant à chauffer progressivement, il passe un liquide jaune, mélangé à un peu d'eau, entre 80° et 130° sous un vide de 20 mm. Après cette distillation, il ne reste à peu près aucun résidu dans le ballon dans lequel a eu lieu la décomposition. Le produit obtenu est repris à l'éther et de nouveau soumis à la distillation sous vide.

On obtient un liquide mobile, jaune brunissant très rapidement, d'odeur désagréable, avec un rendement de 85 p. 100.

E_{b17} : 135°-137° ; n_D^{18} : 1,514 ; d_4^{18} : 0,949.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,78 ; H, 9,67. — *Tr.* : C, 77,07 ; H, 9,61.

PICRATE ($C_{20}H_{24}O_8N_4$). — Il cristallise en aiguilles jaunes à partir d'une solution alcoolique. F : 120°-121° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 12,50. — *Tr.* : N, 12,52.

***N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyéthyl) α -méthyl benzylamine* (XL)** ($C_{14}H_{23}ON$). — **HYDROGÉNATION CATALYTIQUE.** — A 2 g de *N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -méthyl benzylamine* dissoute dans 10 cm³ d'alcool absolu, on ajoute une petite quantité de nickel de Raney. Le ballon dans lequel se trouve ce mélange est relié à une source d'hydrogène et est soumis à l'agitation mécanique. Après 3 heures, les 2/5 de la quantité théorique d'hydrogène nécessaire sont absorbés ; l'hydrogénation ne se poursuit pas plus loin. Après distillation de l'alcool, le résidu est soumis à la distillation fractionnée, sous vide. On obtient : de la matière première et 26 p. 100 de la théorie d'un produit ayant un indice de n_D^{18} : 1,499. C'est un liquide mobile, jaune, stable. E_{b17} : 135°-138°.

PICRATE ($C_{20}H_{26}O_8N_4$). — Aiguilles jaunes (alcool). F : 128°-129° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 53,38 ; H, 5,82 ; N, 12,45. — *Tr.* : C, 53,36 ; H, 5,70 ; N, 12,62.

HYDROGÉNATION CHIMIQUE. — A 2 g de produit, dissous dans 125 cm³ d'alcool absolu, on ajoute, en 2 fois, 8 g de sodium. Quand tout le sodium est introduit, on chauffe au bain d'huile jusqu'à disparition totale du métal. L'alcoolate de sodium est détruit par l'eau, le produit est extrait à l'éther. Par rectification sous vide on obtient un liquide dont les constantes physiques sont les suivantes :

Eb_{20} : 138°-140° ; n_D^{19} : 1,498.

Rendement : 58 p. 100.

Ce produit donne un picrate identique à celui obtenu lors de l'hydrogénéation catalytique (F : 128°-129°).

N-N-diméthyl ortho-acétyl α -méthyl benzylamine (XLIII) (C₁₂H₁₇ON). — On dissout 2 g de N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -méthyl benzylamine dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 15 p. 100. On laisse en contact, à froid, pendant 3 jours. On neutralise à l'ammoniaque, on extrait l'huile à l'éther, on lave plusieurs fois à l'eau. On rectifie sous vide.

On obtient un liquide mobile, instable, brunissant au bout de quelques minutes avec un rendement de 63 p. 100.

Eb_{23} : 136°-138° ; n_D^{24} : 1,523 ; d_4^{24} : 0,991.

OXIME (C₁₂H₁₈ON₂). — A 0,2 g d'amino-cétone, on ajoute 0,15 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans la quantité nécessaire d'eau et 0,25 g de soude dans 5 cm³ d'eau. On ajoute de l'alcool jusqu'à homogénéité de la solution. On chauffe 3 heures au bain-marie. Après refroidissement, on épuise à l'éther, on obtient une solution pourpre qui dépose des cristaux après plusieurs jours. Ils recristallisent en prismes dans l'éther de pétrole (Eb : 70°-100°). F : 91°93°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,90 ; H, 8,73 ; N, 13,60. — Tr. : C, 69,97 ; H, 9,15 ; N, 13,50.

PICRATE (C₁₈H₂₀O₈N₄). — Il cristallise en aiguilles jaunes à partir d'une solution alcoolique. F : 122°-123° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : 51,42 ; H, 4,76 ; N, 13,34. — Tr. : C, 51,40 ; H, 4,70 ; N, 13,19.

COMBINAISON BISULFITIQUE. — A l'amino-cétone dissoute dans l'alcool, on ajoute une solution saturée de bisulfite de sodium. La précipitation de la combinaison bisulfitique est immédiate

N-méthyl éthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXXII) (C₁₄H₂₁ON). — Elle est obtenue par méthylation de l'éthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, avec un rendement de 65 p. 100.

C'est un liquide jaune, brunissant assez rapidement.

$\text{Eb}_{16} : 151^{\circ}\text{--}153^{\circ}$; $n_D^{48} : 1,530$; $d_4^{18} : 1,006$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,78 ; H, 9,67. — *Tr.* : C, 77,33 ; H, 9,42.

IODOMÉTHYLATE (XXXV) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ONI}$). — Fines aiguilles blanches soyeuses (alcool absolu). F : $159^{\circ}\text{--}160^{\circ}$ (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 49,90 ; H, 6,70 ; N, 3,88. — *Tr.* : C, 50,24 ; H, 7,06 ; N, 3,83.

N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -éthyl benzylamine (XXXVIII) ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$). — Elle est préparée, avec un rendement de 90 p. 100, par dégradation de l'iodométhylate de la N-méthyl éthyl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine. C'est un liquide mobile, jaune, brunissant rapidement, d'odeur désagréable.

$\text{Eb}_{19} : 144^{\circ}\text{--}145^{\circ}$; $n_D^{49} : 1,515$; $d_4^{19} : 0,956$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,32 ; H, 9,95. — *Tr.* : C, 77,29 ; H, 9,93.

PICRATE ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4$). — Aiguilles jaunes (alcool). F : $135^{\circ}\text{--}136^{\circ}$ (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 12,12. — *Tr.* : N, 12,41.

N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyéthyl) α -éthyl benzylamine (XLI) ($\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ON}$). — Elle est obtenue, avec un rendement de 60 p. 100, par hydrogénation chimique de la N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -éthyl benzylamine.

C'est un liquide mobile, jaune, stable.

$\text{Eb}_{22} : 143^{\circ}\text{--}146^{\circ}$; $n_D^{24} : 1,500$.

PICRATE ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4$). — Houppes jaunes (alcool). F : $168^{\circ}\text{--}169^{\circ}$ (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 54,31 ; H, 6,03 ; N, 12,06. — *Tr.* : C, 54,23 ; H, 6,20 ; N, 12,07.

N-N-diméthyl ortho-acétyl α -éthyl benzylamine (XLIV) ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$). — Elle est préparée, avec un rendement de 60 p. 100 par hydrolyse de la N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -éthyl benzylamine. C'est un liquide mobile, instable, brunissant au bout de quelques heures.

$\text{Eb}_{20} : 140^{\circ}\text{--}142^{\circ}$; $n_D^{23} : 1,521$; $d_4^{23} : 0,989$.

PICRATE ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_4$). — Aiguilles jaunes (alcool). F : $123^{\circ}\text{--}124^{\circ}$ (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 52,58 ; H, 5,11 ; N, 12,91. — *Tr.* : C, 52,90 ; H, 5,22 ; N, 13,20.

Oxime ($C_{13}H_{20}ON_2$). — Aiguilles blanches (1/4 alcool + 3/4 eau). F : 116°-117°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 70,97 ; H, 9,16 ; N, 12,73. — Tr. : C, 70,89 ; H, 9,29 ; N, 12,64.

N-méthyl phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (XXXIII) ($C_{13}H_{21}ON$). — Elle est obtenue avec un rendement de 85 p. 100, par méthylation de la phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine. C'est un liquide jaune, très visqueux, assez stable.

Eb₂₂ : 208°-212° ; n_D^{19} : 1,570 ; d_4^{19} : 1,063.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,97 ; H, 7,93. — Tr. : C, 81,34 ; H, 7,92.

Iodométhylate (XXXVI) ($C_{19}H_{24}ONI$). — Houppes blanches (alcool absolu). F : 222°-225° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,79 ; H, 5,91 ; N, 3,42. — Tr. : C, 55,25 ; H, 5,70 ; N, 3,42.

N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -phényl benzylamine (XXXIX) ($C_{19}H_{23}ON$). — Elle est préparée, avec un rendement de 75 p. 100, par dégradation de l'iodométhylate de la N-méthyl phényl-1 éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine, en solution dans l'alcool méthylique à 50 p. 100 (*). Par distillation sous vide, on obtient un liquide très visqueux qui reste brun, même après plusieurs distillations. Il cristallise après quelques jours. Il se présente sous forme de houppes blanches dans l'alcool méthylique dilué.

F : 67°-68°. Eb₂₀ : 210°-215°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,21 ; H, 8,25. — Tr. : C, 81,38 ; H, 8,29.

Picrate ($C_{25}H_{26}O_8N_4$). — Houppes jaunes (alcool). F : 157°-158° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 10,99. — Tr. : N, 10,70.

N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyéthyl) α -phényl benzylamine (XLII) ($C_{19}H_{25}ON$). — Ce produit est préparé, avec un rendement de 56 p. 100, par hydrogénation chimique de la N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -phényl benzylamine. Ce composé reste à l'état visqueux il a été obtenu en trop faible quantité pour pouvoir être distillé.

Picrate ($C_{25}H_{28}O_8N_4$). — Fines aiguilles jaunes (alcool). F : 120°-121° (décomposition).

(*) Cet iodométhylate est très peu soluble dans l'alcool éthylique à 50 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 58,64 ; H, 5,51 ; N, 10,94. — *Tr.* : C, 58,40 ; H, 5,76 ; N, 10,91.

N-N-diméthyl ortho-acétyl α -phényl benzylamine (XLV) ($C_{17}H_{19}ON$). — Elle est préparée, avec un rendement de 59 p. 100, par hydrolyse acide de la N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) α -phényl benzylamine. Par distillation, on obtient un liquide très visqueux, brunâtre qui cristallise dans l'alcool en prismes blancs ; brillants. Eb_{27} : 205°-207°. F : 63°-65°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,70 ; H, 7,57. — *Tr.* : C, 80,93 ; H, 7,75.

PICRATE ($C_{23}H_{22}O_8N_4$). — Houppes jaunes (alcool). F : 185°-186° (décomposition).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,31 ; H, 4,60 ; N, 11,62. — *Tr.* : C, 57,28 ; H, 4,84 ; N, 11,56.

OXIME ($C_{17}H_{20}ON_2$). — Petits prismes blancs (éther de pétrole) (Eb : 70°-100°). F : 132°-134°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,18 ; H, 7,52 ; N, 10,45. — *Tr.* : C, 76,28 ; H, 7,82 ; N, 10,15.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis au point un nouveau procédé de préparation des N-benzyl amino-acétals diéthyliques α substitués. Cette méthode permet d'obtenir ces composés, avec de bons rendements, par action des organo-magnésiens sur les N-benzylidène amino-acétals diéthyliques qui sont des produits faciles à préparer.

D'autre part, nous avons montré qu'il est possible de cycliser des amino-acétals, en isoquinoléines, en employant le fluorure de bore gazeux comme agent de cyclisation. Jusqu'à présent, les tentatives de cyclisation des N-benzyl amino-acétals diéthyliques n'avaient donné que très peu de résultats positifs. Les échecs des auteurs ayant fait ces essais doivent être attribués au choix de l'agent de cyclisation. Nous-mêmes nous n'avons pas obtenu de résultats en suivant les indications de ces chercheurs.

Dans notre cas, nous n'obtenons pas directement les dihydro-1.2 isoquinoléines, comme on aurait pu le penser *a priori*, mais des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Le fluorure de bore n'élimine donc qu'une seule molécule d'alcool des N-benzyl amino-acétals diéthyliques alors que l'acide sulfurique en élimine deux.

Nous avons mis en évidence la formation d'un noyau isoquinoléique

au cours de l'action du fluorure de bore sur les N-benzyl amino-acétals diéthyliques : par décomposition catalytique et par dégradation.

La décomposition catalytique des éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines nous a donné directement les isoquinoléines correspondantes. Par dégradation d'Hofmann, nous avons coupé le cycle et obtenu toute une série de produits intéressants. C'est ainsi que cette dégradation nous a conduit, tout d'abord, à préparer des N-méthyl éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines qui présentent peut-être des propriétés analgésiques analogues à celles des N-méthyl tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Nous avons obtenu ensuite les N-N-diméthyl ortho-(α -éthoxyvinyl) benzylamines α substituées et les N-N-diméthyl ortho-acétyl benzylamines qui sont des produits difficiles à préparer par une autre voie.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION D'UN AMINO-ACIDE HYDROXYLÉ : L'AMINO-11 HYDROXY-10 UNDÉCANOÏQUE (*)

Par M. DESPAS

SOMMAIRE

I. — INTRODUCTION.

II. — PRÉPARATION D'ACIDES AMINÉS HYDROXYLÉS.

A. — Préparation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

1. Purification de l'acide undécylénique.
2. Préparation de ses dérivés hypohalogénés.
 - a) Préparation directe du dérivé hypobromé.
 - b) Préparation de l'époxy-10-11 undécanoïque.
 - c) Action des hydracides sur l'époxy-10-11 undécanoïque.
3. Structure des dérivés hypohalogénés. Étude aux infra-rouges.
4. Préparation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
 - a) Amination des dérivés hypohalogénés. Étude du monomère aux infra-rouges.
 - b) Action de l'ammoniaque sur l'époxy-10-11 undécanoïque.
 - c) Cinétique.
5. Conclusion.
6. Neutralisation et dosage de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 25 avril 1955 devant la commission d'examen.

B. — Préparation de différents amino-acides hydroxylés.

1. N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
2. N-éthanol-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
3. N-pipérazine-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
4. N-éthyl-amine amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
5. Amino-éthane-thio-11 hydroxy-10 undécanoïque.

III. — ÉTUDE DE LA POLYCONDENSATION DES AMINO-ACIDES HYDROXYLÉS.

Polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

A. — Mode opératoire.

- B. — Théorie de la polycondensation d'un monomère polyfonctionnel.
C. — Étude qualitative de la polycondensation.

1. Formation de polyamides.

- a) Étude aux infra-rouges.
- b) Dosage des groupes amines.

2. Formation de ponts entre chaînes.

- a) Étude de la polycondensation à la thermo-balance.
- b) Nature des ponts entre chaînes.

Polycondensation de divers amino-acides hydroxylés.

- A. — Du N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
- B. — Du N-éthanol-amino-11 undécanoïque.
- C. — Du N-pipérazine-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
- D. — De l'amino-éthane-thio-11 hydroxy-10 undécanoïque.
- E. — Du N-éthanol-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.
- F. — Point de fusion des divers polymères.
- G. — Conclusion.

IV. — ÉTUDE DE COPOLYCONDENSATS D'AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE ET D'AMINO-11 HYDROXY-10 UNDÉCANOÏQUE.

- A. — Mesure de la viscosité en solution.
- B. — Cinétique de la réaction des liaisons inter-chaînes.

V. — PROPRIÉTÉS DU POLYHYDROXY-10 UNDÉCANAMIDE.

A. — Propriétés mécaniques des fibres.

1. Obtention des fils.
2. Technique expérimentale.

- a) Allongement sous l'action d'une force continue.
- b) Diagramme de grands cycles.
- c) Diagramme de petits cycles fixés.

3. Influence du vieillissement.

B. — Solubilité.

C. — Contribution des rayons X à l'étude de la structure du polyhydroxy-10 undécanamide.

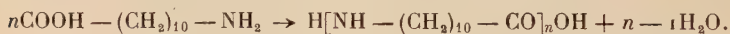
- 1. Résultats généraux relatifs aux nylons.
- 2. Diagrammes de diffraction de rayons X du polyhydroxy-10 undécanamide.
- 3. Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus à partir des fils de copolycondensats d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque et d'amino-11 undécanoïque.

VI — CONCLUSION.

INTRODUCTION

Selon leur structure, il est possible de classer les hauts polymères en trois catégories :

1° Les hauts polymères linéaires ou monodimensionnels, qui se développent dans une seule direction de l'espace. A ce groupe appartiennent les polymères d'addition du type vinylique et les polycondensats obtenus par élimination de certains atomes d'un motif monomère bi-fonctionnel du type polyester ou polyamides :



2° Les hauts polymères lamellaires ou bidimensionnels composés de macromolécules plates que l'on rencontre dans les polymères naturels tels que la kératine de la laine, mais difficiles à réaliser par synthèse.

3° Enfin, les hauts polymères tridimensionnels dans lesquels les chaînes linéaires sont unies par des liaisons pontales plus ou moins nombreuses.

Cette structure confère aux composés des propriétés différentes de celles des polymères linéaires ; en particulier, si le réseau est suffisamment serré les polymères sont insolubles et infusibles, ils entrent dans la catégorie des matières plastiques thermo-durcissables.

Depuis les premiers travaux de Carothers et de ses collaborateurs sur les polyamides (52), l'étude de leurs propriétés physiques (en par-

ticulier les points de fusion), de leur cristallinité à l'aide des clichés de rayons X (1-49-51), aussi bien que les recherches de P. Chevenard et G. Champetier (50) sur le mécanisme des déformations élastiques des fibres de nylon, ont mis en relief l'importance des liaisons hydrogènes existant entre les chaînes macromoléculaires des polyamides linéaires.

Il est possible d'accroître l'importance de ces interactions en introduisant dans la chaîne polyamidique des groupements polaires, tels que les groupements oxhydriles. Or, bien souvent, la présence de ces radicaux — OH non seulement accroît les liaisons électrostatiques, mais donne naissance au cours de la polycondensation à de véritables liaisons de covalence entre les chaînes.

Les travaux relatifs aux polyamides hydroxylés sont très peu nombreux ; si certains auteurs ont obtenu à partir d'amino-acides ou de diamines et de diacides hydroxylés des réseaux tridimensionnels, d'autres (27) signalent que cette réticulation n'intervient que pour des positions particulières des hydroxyles par rapport aux groupements amides.

Nous avons essayé dans ce travail de déterminer la nature des liaisons covalentes qui apparaissent par réaction des groupes hydroxyles lors de la polycondensation d'amino-acides hydroxylés.

— *Dans une première partie* nous avons préparé et établi la formule de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque et de quelques amino-acides hydroxylés de structure voisine ;

— *Dans une seconde partie*, nous avons déterminé qualitativement les réactions qui interviennent durant la polycondensation de ces amino-acides ;

— En mesurant les masses moléculaires et la perte d'eau enregistrée par une thermo-balance au cours de la polycondensation, nous avons essayé *dans une troisième partie* de définir la cinétique de la réaction de pontage entre les chaînes linéaires ;

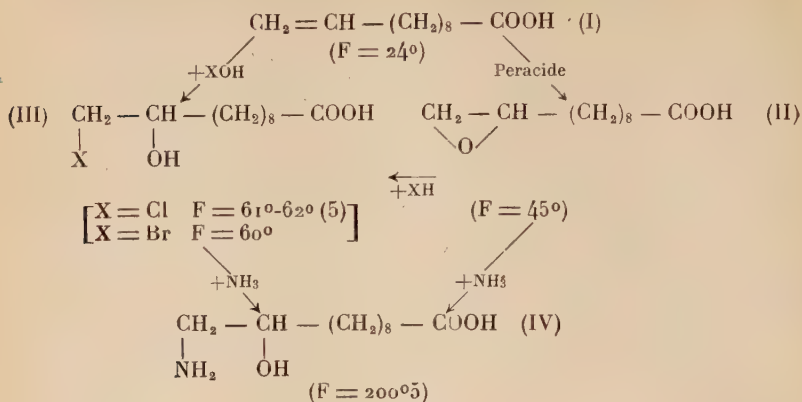
— Enfin, par l'étude du polyhydroxy-10 undécanamide, aux rayons X, et des fils obtenus, par copolycondensation de l'amino-11 undécanoïque et de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, nous avons pu apporter *dans une quatrième partie* quelques précisions sur la structure de ce polyamide.

CHAPITRE PREMIER

Préparation d'acides aminés hydroxylés.

A. Préparation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. — Ce monomère hydroxylé a été préparé à partir de l'acide undécylénique (F : 24°) par l'intermédiaire d'un dérivé hypohalogéné.

Le tableau suivant résume les diverses réactions utilisées :



1° PURIFICATION DE L'ACIDE UNDÉCYLÉNIQUE. — Cet acide obtenu par pyrolyse de l'huile de ricin nous était fourni par la Compagnie Organico, le produit brut est une huile jaune qui, purifiée par distillation sous vide, suivie de cristallisations à -20° dans la ligroïne, donne un produit solide blanc F : 24° (1).

2° PRÉPARATION DES DÉRIVÉS HYPOHALOGENÉS. — a) *Préparation directe du dérivé hypobromé.* — L'action du brome en solution aqueuse fixe sur la double liaison de l'acide undécylénique — Br et — OH.

Une solution d'undécylénate de sodium dans l'eau ($\text{pH} = 9$) est traversée par un courant d'air, chargé de brome, à la fin de la réaction il apparaît une coloration rouge due au brome en excès, par acidification de la solution, l'acide dépose en une pâte blanche qui, abandonnée quelques jours, cristallise partiellement.

Pour éviter une mousse trop abondante, durant le passage du brome, il est utile de refroidir la solution et de régler le débit de l'air.

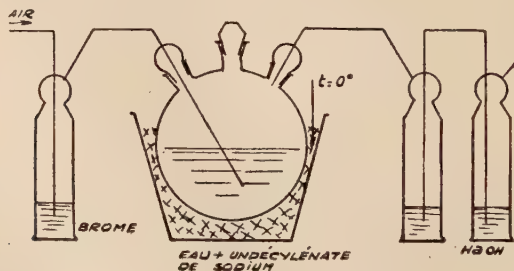
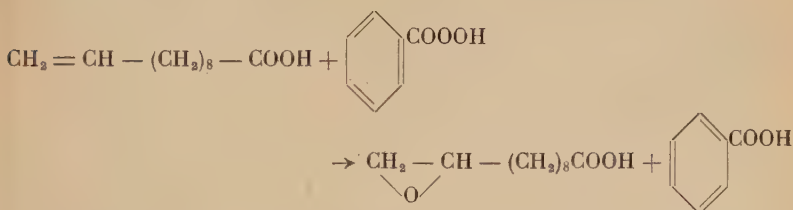


Fig. 1.

Purification. — Afin d'obtenir une cristallisation plus complète du produit, il est nécessaire d'éliminer l'eau ; pour ce faire, la pâte est reprise par le benzène, l'eau est décantée et l'acide précipité de sa solution benzénique par de la ligroïne.

Des cristallisations plus poussées par précipitation à la ligroïne de solution éthérée donnent un produit blanc, fondant au tube de Thiele entre 59°8-60°4, soluble dans les solvants organiques courants (benzène, éther, alcools méthylique, éthylique...), insoluble dans l'éther de pétrole, il peut être cristallisé dans l'eau, sa solubilité à 100° est de 1 g par litre.

b) *Préparation de l'acide époxy-10-11 undécanoïque.* — Cet acide est obtenu (2) par action de l'acide perbenzoïque sur l'acide undécylénique dans l'éther de pétrole.



Préparée à partir du peroxyde de benzoyle (3) la solution d'acide perbenzoïque dans l'éther de pétrole est séchée sur SO_4Na_2 , puis dosée par iodométrie, on lui ajoute une quantité d'acide undécylénique inférieure de 1/5 à la quantité théorique et on l'abandonne à la température ordinaire. L'acide perbenzoïque est ensuite dosé en fonction du temps (courbe 1) ; nous avons établi parallèlement la courbe de stabilité de l'acide perbenzoïque seul, en fonction du temps (courbe 2). La comparaison de ces courbes montre que l'on peut considérer la réaction comme terminée au bout de 48 heures.

Le problème délicat est la séparation et la purification des produits de réaction : époxyde et acide benzoïque. En effet, ces deux corps ont pratiquement les mêmes solubilités dans les solvants organiques, sauf peut-être dans la ligroïne où l'acide benzoïque est légèrement moins soluble que l'époxyde.

Mettant à profit cette différence de solubilité, nous nous sommes efforcés de les séparer par cristallisation fractionnée, en effet, en refroidissant, à -10° , le milieu réactionnel nous obtenons un précipité fondant à 110° constitué presque exclusivement par de l'acide benzoïque ; par contre à -50° , la solution dépose, au bout de quelques minutes, un précipité blanc, très fin, riche en époxyde, des cristallisations successives conduisent à l'acide époxy-undécanoïque (F : 45°).

On peut obtenir plus rapidement un meilleur fractionnement en mettant à profit les différences de forces ioniques des deux acides ; après un

refroidissement à -10° , la solution filtrée riche en époxyde est soumise à un lavage fractionné par l'ammoniaque diluée ayant pour but d'éliminer l'acide benzoïque restant, un refroidissement à -50° de la solution de ligroïne laisse déposer un précipité d'acide époxy-undécanoïque presque pur. Cet acide est très soluble dans la plupart des solvants organiques (éthanol, méthanol, dioxane, benzène, acétone, tétrachlorure de carbone, etc.). On le purifie par dissolution à chaud dans le minimum de ligroïne et par cristallisation à froid,

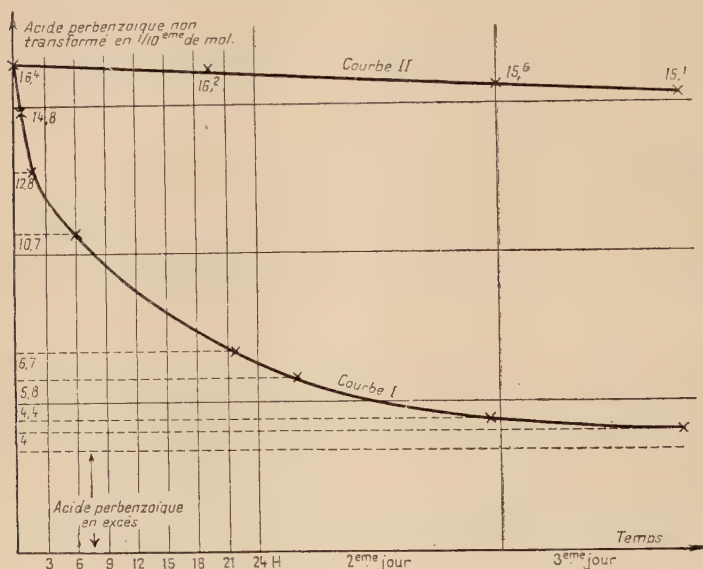
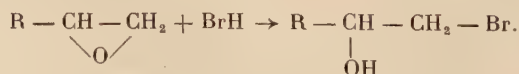


Fig. 2.

c) *Action des hydracides sur l'époxy-10-11 undécanoïque.* — L'action de BrH sur les époxydes conduit à la formation d'halohydrine :



L'époxy-10-11 undécanoïque (F : 45°) est dissous à chaud dans la ligroïne. Cette solution est versée dans un ballon présentant un robinet de décantation à sa partie inférieure et muni d'un réfrigérant ascendant à neige carbonique (fig. 3), on fait alors passer un courant d'acide bromhydrique exempt de brome (par barbotage dans des flacons laveurs à décaline) et séché sur P_2O_5 , la solution se trouble immédiatement et

BrH est complètement absorbé, la température se maintient au voisinage de 35°.

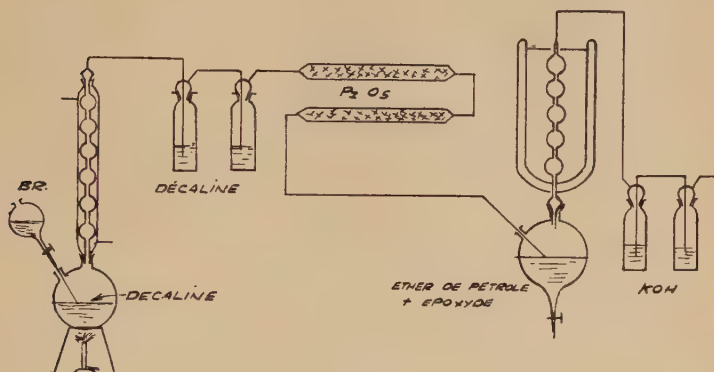


Fig. 3.

En fin de réaction il décante une huile qui se prend en masse presque immédiatement. Ce précipité dissous dans un minimum d'éther, filtré, reprécipité par la ligroïne, laisse cristalliser un produit blanc. Après plusieurs cristallisations, l'acide fond au tube de Thiele entre 59°6-60°2.

La température de fusion du mélange de ce composé avec l'acide hypobromé obtenu à partir de l'acide undécylénique, 59°8-60°6 vérifie l'identité des deux composés.

La réaction précédente est pratiquement quantitative et fournit une méthode de dosage de l'acide époxy-10-11 undécanoïque, en utilisant une solution étherée titrée d'acide bromhydrique et en dosant en retour suivant la technique utilisée par Poulter dans le dosage de l'acide époxy-oléique (4).

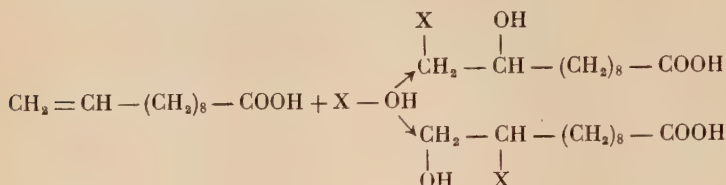
L'action de l'acide chlorhydrique sur les époxydes est identique à celle de l'acide bromhydrique.

La réaction est conduite de façon analogue, un courant d'acide chlorhydrique gazeux traverse une solution d'acide époxy-undécanoïque dans l'éther de pétrole, en fin de réaction on décante l'huile formée qui se prend en masse, par une purification identique à celle du dérivé hypobromé, on obtient un produit blanc fondant à 61°-62° ayant les mêmes caractères de solubilité que l'acide bromhydroxy-undécanoïque.

Cet acide peut être obtenu également (5) à partir de l'acide undécylénique, par action d'acide hypochloreux préalablement préparé, ou par

un courant de chlore sur une solution aqueuse d'undécylénate de sodium.

3° STRUCTURE DES DÉRIVÉS HYPOHALOGÉNÉS. — La fixation des hydracides sur la double liaison de l'acide undécylénique peut conduire à deux isomères de position :



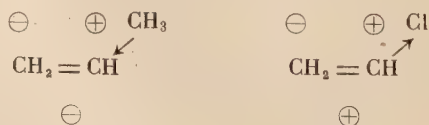
Selon Markownikoff (6) l'halogène se fixe sur le carbone le moins substitué (contrairement à la fixation des hydracides), cette règle n'est cependant pas générale (7). Avec l'acide undécylénique quel que soit le mode opératoire nous avons toujours obtenu le même isomère.

Pour déterminer la position des radicaux — Br et — OH nous avons eu recours à la spectrographie infra-rouge. La comparaison des spectres d'acides, d'alcools et d'acides alcools (9-10) avec l'acide undécylénique hypobromé tend à prouver que l'acide obtenu soit par action de BrOH sur l'acide undécylénique ou de BrH sur l'époxy-10-11 undécanoïque possède une fonction alcool secondaire et que par suite l'atome de brome se fixe en bout de chaîne suivant la règle de Markownikoff.

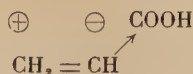
Cette hypothèse se trouve d'ailleurs confirmée par l'extrême réactivité du brome (action sur l'ammoniaque, sur le cyanure de potassium) identique à celle du bromo-11 undécanoïque, tandis que le brome du bromo-10 undécanoïque est beaucoup moins réactif (1).

Sans entrer dans les détails des structures électroniques des molécules organiques insaturées, rappelons simplement qu'il était possible de prévoir cette fixation des radicaux — Br et — OH. La théorie de la résonance et la mésomérie ont permis d'expliquer (11) l'effet d'orientation de certains groupes polaires dans le cycle benzénique. Or, comme l'avait remarqué Sir Robert Robinson (13), il existe une analogie étroite entre l'orientation dans le benzène et la fixation sur une double liaison aliphatique.

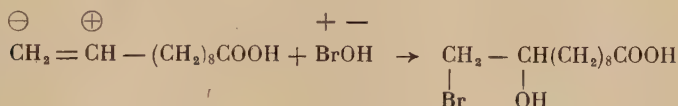
Les groupes qui orientent en ortho et para dans le benzène polarisent la double liaison de telle sorte que l'addition s'effectue conformément à la règle de Markownikoff :



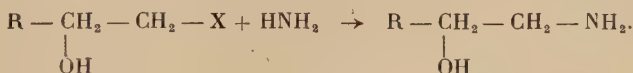
par contre, les groupes orientant en méta polarisent la double liaison en sens inverse, c'est le cas du groupement —COOH :



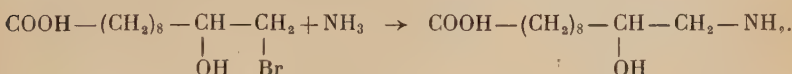
Cette règle est valable pour l'acide vinylacétique, mais lorsque le nombre de $\text{—CH}_2\text{—}$ intermédiaires entre la double liaison et l'acide augmente, l'influence du —COOH diminue et celle des $\text{—CH}_2\text{—}$ devient prépondérante. En solution aqueuse, les ions Br^+ se fixent donc sur le carbone polarisé négativement :



4^e PRÉPARATION DE L'AMINO-ACIDE HYDROXYLÉ. — a) *Amination des dérivés hypohalogénés.* — L'ammoniaque réagit sur les halohydrines pour former des amino-alcools :



Action de l'ammoniaque sur le bromo-hydroxy-undécanoïque. — Le bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque est dissous dans 30 fois son poids d'ammoniaque à 22° Bé et agité à la température ordinaire durant 24 heures, on arrête alors l'agitation, un précipité blanc d' amino-11 hydro-10 undécanoïque se dépose, le rendement est de 90 p. 100 :



L' amino-acide est un produit blanc insoluble dans la plupart des solvants organiques comme l'éther, l'acétone, le dioxane, très peu soluble dans l'alcool, soluble à chaud dans la monochlorhydrine du glycol, la cyclohexanone, et l'eau, par refroidissement dans ce dernier solvant, il donne une belle cristallisation en aiguille et fond à 200°5.

	Hydrogène	Carbone	Azote
Calculé	10,60 p. 100	60,80 p. 100	6,46 p. 100
Trouvé	10,47 »	59,55 »	6,50 »

Action de l'ammoniaque sur le chlorohydroxy-undécanoïque. — La réactivité des halogènes décroît de l'iode au chlore, c'est pourquoi le chloro-11 hydroxy-10 undécanoïque ne réagit sur l'ammoniaque à la pression ordinaire qu'en présence de catalyseur. Abandonné à lui-même en présence d'ammoniaque en solution aqueuse, il ne forme l'aminohydroxy-undécanoïque qu'avec un rendement de 2 à 3 p. 100, encore faut-il pour le précipiter dans ces conditions ajouter une grande quantité de non-solvant comme l'acétone ou l'acétate d'éthyle. Le rendement de la réaction peut être légèrement amélioré par une élévation de température, mais le produit brut obtenu est moins pur; aussi une amination menée à la température de 60° donne un rendement de 20 p. 100, l'emploi de catalyseurs tels que l'iode ou l'iodure de potassium donne à froid des produits bruts plus purs et élève le rendement à 25 p. 100. Une amination dans l'ammoniac liquide à l'ébullition entraîne une décomposition instantanée du chlorohydroxy-undécanoïque.

Le meilleur mode opératoire semble être l'amination sous pression en maintenant toutefois la température inférieure à 100°.

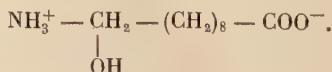
Dans un ballon, on ajoute 10 g de chlorohydroxy-undécanoïque à 50 g d'ammoniaque à 22° Bé, le ballon est placé dans un autoclave de 2 litres ainsi qu'un bécher renfermant 20 g d'ammoniac liquide. L'autoclave est fermé, la tension de vapeur de l'ammoniac s'établit, on chauffe légèrement pour maintenir la pression à 20 atmosphères (T : 50°). On arrête le chauffage au bout de 3 heures, puis on abandonne une nuit, le lendemain un précipité blanc d'acide aminé s'est déposé dans le ballon, filtré, il donne 5 g de produit blanc qui, purifié par cristallisation dans l'eau, donne 4 g d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, fondant à 200°5, rendement 40 p. 100.

Etude du monomère aux infra-rouges. — L'étude des spectres d'absorption dans l'infra-rouge de diverses amines aliphatiques, de leurs chlorhydrates, de leurs acétates, nous a permis de préciser la structure ionisée des ω -amino-acides et de déterminer les bandes caractéristiques des fonctions :



Dans le spectre de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque on retrouve les bandes — NH_3^+ , — COO^- , les bandes acides — COOH du bromo-11 hydro-10 undécanoïque ayant complètement disparu.

Comme les amino-acides simples, l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque se trouve à l'état solide sous la forme ionisée :



L'existence de la fonction $-\text{OH}$ se traduit par la présence de bandes supplémentaires, en particulier à $3,20\ \mu$, entre $6\ \mu$ et $11\ \mu$ ces bandes se superposent aux bandes $-\text{NH}_3^+$ et $-\text{COO}^-$, le voisinage des groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{OH}$ donne lieu vraisemblablement à des liaisons hydrogènes qui modifient les vibrations de leurs atomes et entraînent de légers déplacements dans la position des bandes caractéristiques.

Dans la région comprise entre $3,5\ \mu$ et $6\ \mu$ où les fonctions $-\text{OH}$ et $-\text{COO}^-$ ne donnent lieu à aucune absorption, la bande d'absorption du groupement $-\text{NH}_3^+$, porté par un carbone primaire se situe à $4,7\ \mu$ (amino-11 undécanoïque), par contre, elle est nettement déplacée vers les courtes longueurs d'onde lorsque le carbone est secondaire : $4,5\ \mu$ (amino-10 undécanoïque) et par suite permet de distinguer la position des groupes $-\text{NH}_3^+$ dans un composé.

Cette bande se situe à $4,68\ \mu$ dans l'amino-hydroxy-undécanoïque, comme dans le cas des amines portées par carbone primaire. L'étude spectrale confirme la position en ω de l'amine et par voie de conséquence en $\omega-1$ de l'hydroxyle (fig. 4).

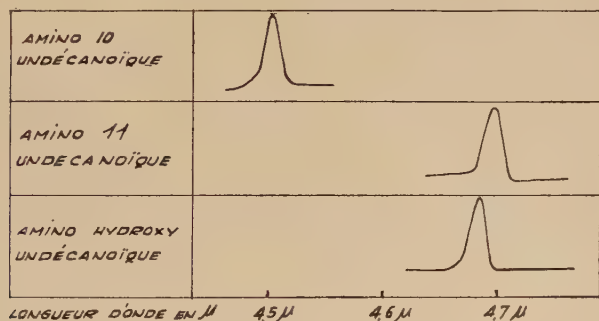
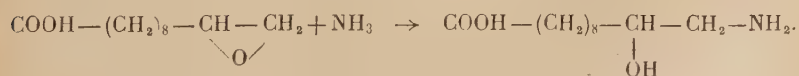


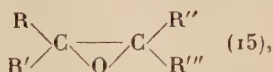
Fig. 4.

b) *Action de l'ammoniaque sur l'époxy-10-11 undécanoïque.* — L'époxy-undécanoïque F : 45° est dissous dans 30 fois son poids d'ammoniaque à 22° Bé, la dissolution est immédiate et la solution agitée reste limpide durant 24 heures, puis un trouble apparaît ; au bout de 3 jours on filtre le précipité, le rendement est de 90 p. 100, le produit obtenu est un solide blanc ayant même solubilité, même point de fusion ($200^\circ 5$) et même spectre infra-rouge que l'amino-hydroxy-undécanoïque préparé à partir des halohydrines ; le point de fusion du mélange conserve la même valeur ($200^\circ 5$) :

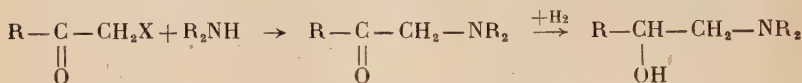


Remarque. — L'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque peut être également préparé par amination du sel d'ammonium de l'époxyde obtenu par action d'un courant d'ammoniac sur l'époxy-10-11 undécanoïque en solution étherée.

La coupure des cycles époxydiques par l'ammoniaque ou les amines a été étudiée sur de nombreux exemples et s'il reste des doutes sur la position des groupements —NH—R et OH— lorsque le cycle époxydique est à l'intérieur de la chaîne dans des molécules telles que :



Winstein (16) en préparant le même amino-alcool par hydrogénation d'une céto-amine :



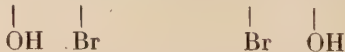
et amination de l'époxyde correspondant, en se référant de plus aux précédents travaux de Krassouski (17), Walti (18), Braun (19), sur l'amination des époxydes en bout de chaîne, pouvait écrire « lorsque

l'époxyde est du type $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R'} \quad \quad \text{O} \end{array} \text{CH}_2$ la réaction place de façon indé-

niable le groupe amine sur le carbone primaire et ce même si R et R' sont des cycles (20) ». Lutz et ses collaborateurs (21), reprenant un peu plus tard des études analogues sur de nombreux produits confirmèrent ces conclusions.

L'amination de l'époxy-10-11 vient confirmer les résultats obtenus par spectrographie infra-rouge et permet d'affirmer que le bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque donne par action de l'ammoniaque l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

c) *Cinétique des aminations.* — La position identique des groupements —Br dans l'halohydrine et —NH_2 dans l'amino-acide n'implique pas nécessairement que l'amination de l'halohydrine n'ait pas lieu par intermédiaire de la forme époxyde. En fait, Lutz (21) observait, lors de l'amination d'halohydrine, la formation, à côté de l'amino-alcool, de faibles quantités d'époxyde; et de plus on a constaté que l'amination de deux halohydrines isomères telles que R—CH—CH—R' et R—CH—CH—R'



conduit quelquefois au même amino-alcool; ce fait ne peut s'expliquer que par l'existence intermédiaire d'une forme symétrique telle que l'époxyde.

Nous avons suivi la vitesse d'amination de l'époxy-10-11 undécanoïque et du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque.

Mode opératoire. — 1/30 de molécule des deux acides est dissous dans 250 cm³ d'ammoniaque à 22°8 Bé; des prélèvements de 20 cm³ sont effectués à intervalles de temps déterminés, la solution limpide est précipitée par l'acétone, les précipités obtenus sont filtrés, séchés et pesés, le tableau I résume les résultats obtenus; après 7 heures de réaction le pH de précipitation est atteint, un léger trouble se forme venant fausser les mesures.

TABLEAU I

Temps	Bromo-11 hydroxy-10 undéc.		Epoxy-10-11 undéc.	
	Poids d'acide en g : par prise	Rendement	Poids d'acide en g : par prise	Rendement
40 minutes	0,124	21,5 p. 100	0,1255	21,7 p. 100
60 »	0,187	32,4 »	0,1885	32,6 »
90 »	0,287	49,5 »	0,283	49,2 »
2 15 h	0,382	66,1 »	0,340	59 »
3 30 h	0,432	74,5 »	0,419	72,5 »
5 heures	0,456	78,9 »	0,453	78,5 »
7 heures	0,475	82,5 »	0,448	77,8 »

Les courbes (fig. 5) montrent que les vitesses de réaction sont sensiblement égales pour les deux réactions, ce qui tendrait à prouver que l'amination de l'halohydrine s'effectue sans passage par la forme époxyde.

5° CONCLUSION. — A l'aide des spectres d'absorption infra-rouges nous avons pu montrer que les halohydrines obtenues soit par action des acides X — OH sur l'acide undécylénique ou X — H sur l'époxy-undécanoïque portent vraisemblablement l'halogène en bout de chaîne et par suite l'hydroxyle sur le carbone secondaire. L'amination de l'époxy-10-11 undécanoïque et l'étude aux infra-rouges de l'acide amino-alcool nous ont montré que très probablement le groupe —NH₂ se fixait lui aussi en bout de chaîne. Enfin la cinétique d'amination du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque et de l'époxy-undécanoïque corrobore ces résultats et nous permet d'affirmer que le bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque donne par amination l'acide amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

6° NEUTRALISATION ET DOSAGE DE L'AMINO-11 HYDROXY-10 UNDÉCANOÏQUE. — Une solution sodique d'acide est neutralisée par de l'acide chlorhydrique N/10, la courbe de neutralisation donne pour le système :

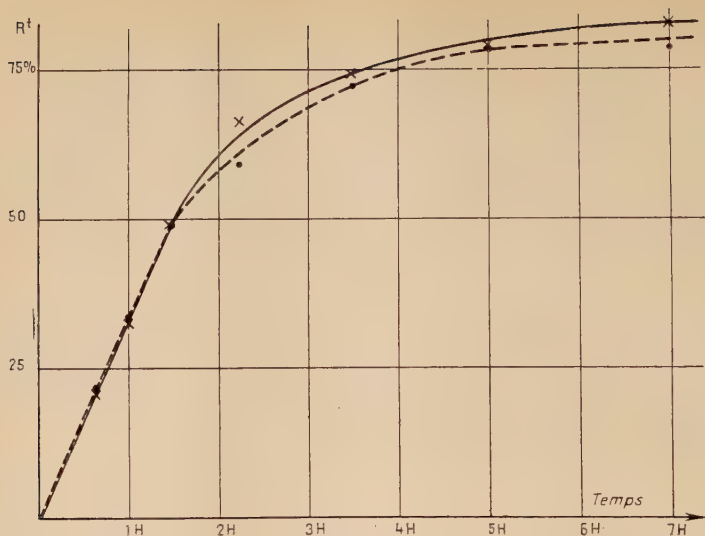
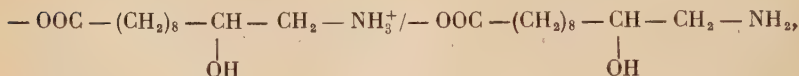
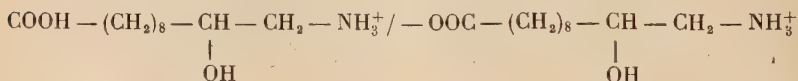


Fig. 5. — Courbes d'amination du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque — et de l'époxy-10-11 undécanoïque ----.



un pK voisin de 9,2, c'est-à-dire que le groupe amine a un pK analogue à celui de l'ammoniaque comme c'est le cas pour les amines à longue chaîne, à pH 8,80 l'amino-acide précipite de plus le palier du système :



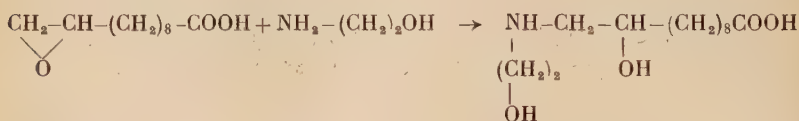
n'est pas facilement décelable ; l'amino-11 hydroxy-10 ne peut être dosé qu'entre pH 10,4 et pH 7.

B. Préparation de différents amino-acides hydroxylés. — L'action des amines sur les époxydes en bout de chaîne donne comme l'ammoniaque des amino-alcools à fonction alcool secondaire (15 à 21). Nous avons étudié les réactions de quelques amines avec l'époxy-10-11 undécanoïque, nous avons pu constater :

— que dans tous les cas, en présence d'un grand excès d'amine, l'amine secondaire se forme à l'exclusion de l'amine tertiaire ;


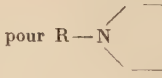
solution restée limpide est précipitée par l'acétone, il précipite 3,5 g (rendement 65 p. 100) d'un solide blanc qui, filtré, lavé à l'alcool, séché à l'éther, fond à 139°. Il possède la même solubilité que les autres acides aminés sauf dans l'eau où il est encore plus soluble que le N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque du fait de la présence de deux fonctions — OH. Purifié par cristallisation dans un minimum d'eau, il fond à 150°5.

	Azote	Carbone	Hydrogène
Calculé (pour l'amine secondaire) .	5,36 p. 100	60,2 p. 100	10,4 p. 100
Trouvé	5,31 p. 100	59,8 p. 100	10,45 p. 100
Azote calculé pour l'amine tertiaire : 3,03 p. 100.			



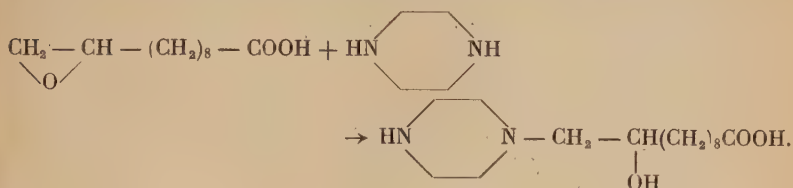
Une préparation analogue à partir du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque conduit au même composé.

3° ACTION DE LA PIPÉRAZINE. — On dissout 20 g de pipérazine à 6H₂O dans un minimum d'eau tiède, on laisse refroidir, on ajoute alors 4 g

	Azote	Carbone	Hydrogène
Calculé pour R—N  NH ⁽¹⁾ .	9,79 p. 100	62,93 p. 100	10,48 p. 100
Calculé pour R—N  NR ⁽¹⁾ .	5,43 p. 100	63,93 p. 100	10,65 p. 100
Trouvé.	9,42 p. 100	60,20 p. 100	10,58 p. 100
⁽¹⁾ — R = COOH — (CH ₂) ₈ — CH — CH ₂ . <div style="text-align: center;"> OH</div>			

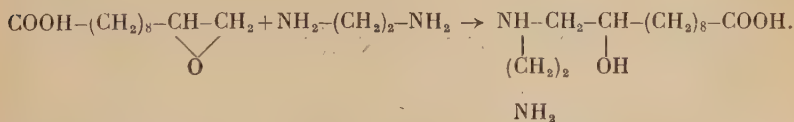
d'acide époxy-10-11 undécanoïque qui se dissout à son tour, la solution est agitée au bout de 6 jours, un précipité peut être filtré; poids 1,9 g, rendement 40 p. 100. Purifié dans un minimum d'eau, il fond à 166°5.

L'action de la pipérazine sur le bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque dans les mêmes conditions nous a donné le même composé.



4° ACTION DE L'ÉTHYLÈNE DIAMINE. — L'éthylène diamine hydratée réagit très rapidement sur l'époxy-10-11 undécanoïque probablement du fait de la position en β des deux fonctions amines qui augmente leur réactivité. 15 g d'époxy-10-11 undécanoïque sont dissous dans un grand excès d'éthylène diamine, 25 g, il se produit une élévation importante de la température de la solution qui devient rapidement limpide, au bout d'un quart d'heure d'agitation la solution se trouble et se transforme alors presque instantanément en une masse pâteuse. Cette pâte est filtrée, lavée par un minimum d'alcool et séchée par un lavage à l'éther. Ce précipité finement cristallisé est insoluble dans la plupart des solvants organiques, très soluble dans l'eau chaude, il est assez soluble dans l'eau et l'alcool à froid; cette solubilité rend sa purification délicate, il doit être cristallisé dans trois fois son poids d'eau au maximum.

Après trois purifications, il fond à 142°-143°, l'analyse conduit à la réaction :



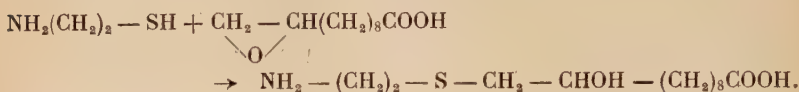
Des résultats analogues sont obtenus à partir du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque.

5° ACTION DE L'AMINO-ÉTHANE-THIOL (22). — Pour comparer la réactivité des fonctions mercaptan et amine vis-à-vis de l'époxy-10-11 undécanoïque, il nous a semblé intéressant de faire réagir un amino-mercaptan. Il est aisé de distinguer aux infra-rouges une fonction mercaptan — SH, possédant une bande d'absorption à 3,90 μ d'une fonction sulfure — S — qui n'en présente pas.

10 g d'amino-éthane-thiol (1/7 de mol) sont dissous dans 60 cm³

d'eau, on ajoute alors 6 g d'époxyde (1/33^e de mol), soit environ 5 fois moins d'époxyde que de mercaptan qui se dissolvent presque immédiatement, après un quart d'heure d'agitation il précipite 5 g d'un produit fondant à 140° (rendement 80 p. 100), qui a tous les caractères de solubilité d'un amino-acide. Il peut être purifié par cristallisation dans l'eau (où il est beaucoup moins soluble que les précédents), il fond alors à 159°.

L'absence de bandes — SH aux infra-rouges indique que c'est la fonction mercaptan qui a réagi et non la fonction — NH₂.



L'analyse élémentaire confirme ces résultats :

	Azote	Carbone	Hydrogène	Soufre
Calculé	5,05 p. 100	56,3 p. 100	9,75 p. 100	11,55 p. 100
Trouvé	4,91 »	56,1 »	9,87 »	11,33 »

CHAPITRE II

Étude de la polycondensation des amino-acides hydroxylés.

Polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

A. Mode opératoire : allure générale de l'opération. — L'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque finement broyé est chauffé sous atmosphère d'azote dans un tube plongeant dans un bain d'huile de vaseline maintenu à température constante supérieure à 200°. Les différents groupements réagissent et on observe avec la fusion un fort dégagement d'eau qui s'atténue en fonction du temps, cependant après une période relativement courte les bulles d'eau se dégagent de moins en moins facilement, marquant un accroissement très net de la viscosité du produit, ce qui rend au bout d'une demi-heure le dégagement pratiquement impossible, le produit reste translucide, il présente des cavités dues aux bulles d'eau n'ayant pu se dégager. On laisse alors refroidir lentement, en présence du courant d'azote la masse devient blanche, opaque, du fait de

la cristallinité du produit, fortement adhérente au verre elle est d'une grande dureté, résiste très bien aux chocs, elle est de plus insoluble dans les solvants des polyamides.

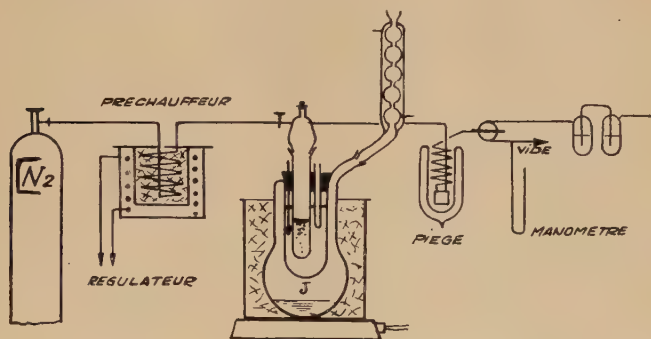
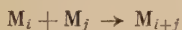


Fig. 6.

Appareillage. — Le bain d'huile dans la jaquette J est maintenu à température constante par ébullition d'un corps organique convenable, l'azote de balayage est préchauffé, le vide nécessaire au balayage primaire sert également à prélever différents échantillons au cours du temps : ces prises d'essais sont effectuées dans des tubes de faible diamètre, préchauffés et reliés au vide, le liquide monte dans le tube qui est brisé après refroidissement, on recueille environ 500 à 700 mg par prise.

B. Théorie de la polycondensation d'un monomère polyfonctionnel. Point de gélification. Application au cas de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. — Les réactions de polycondensation se développent comme les réactions de chimie organique ordinaires soit entre une chaîne déjà formée et une petite molécule, soit entre deux chaînes déjà existantes, elles peuvent se représenter par le schéma général (23) :



où i et j peuvent varier de l'unité à de très grandes valeurs.

Si les molécules sont bifonctionnelles la polycondensation engendrera des macromolécules linéaires :



On définit le degré d'avancement de la réaction par l'expression :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

N_0 nombre de groupes fonctionnels initiaux.

N nombre de groupes fonctionnels n'ayant pas réagi à l'instant t .

Si l'on admet que les groupes fonctionnels n'ayant pas pris part à la réaction sont également réactifs quelle que soit la longueur de la chaîne qui les porte, comme le suppose Flory (24), p s'exprime en fonction du temps de condensation par la relation $p = \frac{kt}{2 + kt}$. Le degré de polymérisation moyen :

$$\overline{DP} = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de molécules}} \text{ s'écrit dans ce cas } = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}.$$

Au contraire, si les molécules sont polyfonctionnelles la réaction conduira à des polymères tridimensionnels.

Flory et Stockmayer (24) ont étudié la théorie de ces réactions. Ils font intervenir la fonctionnalité du système f .

Si n_0 est le nombre de molécules à l'état initial et n le nombre de molécules à l'instant t , le nombre de jonctions entre les motifs monomères est alors $n_0 - n$, ce qui fait disparaître $2(n_0 - n)$ fonctions, et p s'écrit :

$$p = \frac{\text{fonctions disparues}}{\text{fonctions initiales}} = \frac{2(n_0 - n)}{n_0 f} = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{n}{n_0} \right) = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\overline{DP}} \right),$$

$$\overline{DP} = \frac{2}{2 - pf}$$

comme $p \leq 1$, si $f < 2$ le degré de polymérisation reste fini, par contre si $f > 2$, le degré de polymérisation peut devenir infini et ce très brusquement; en effet, dans le cas où $f = 3$, pour $p = 0,660$, $\overline{DP} = 1000$, par contre, pour $p = 0,666$, $\overline{DP} = \text{l'infini}$.

Ce phénomène se traduit par l'apparition soudaine de macromolécules extrêmement grandes dont la présence se manifeste par une prise en masse et une insolubilité du polymère. A partir de ce « point de gélification » de nombreuses propriétés du polymère sont complètement modifiées : solubilité, point de fusion, propriétés mécaniques, etc.

L'existence et l'apparition brusque d'un gel se vérifient dans la polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

Au début de la polycondensation, le produit reste soluble dans l'acide formique puis, en fonction du temps, l'insolubilité apparaît et très rapidement il ne reste que peu de parties solubles.

Le tableau II donne en fonction du temps de polycondensation p_1 et p_2 , ainsi que le pourcentage d'acide formique retenu dans le gel : $\frac{p}{p - p_2}$.

En 10 minutes (entre les 20^e et 30^e minutes de polycondensation) 80 p. 100 du monomère s'intègrent dans un réseau tridimensionnel. La partie soluble est négligeable à partir de 1 heure de polycondensation.

TABLEAU II

t Temps de poly- condensation	p_1 Poids de l'insoluble en g	p_2 Poids de la partie soluble en g	$1 - p_2$ Polymère effectivement insoluble en g	p' Pourcentage d'acide formique retenu $p = p_1 + p_2 - 1$ en g	$\frac{p}{1 - p_2}$ en p. 100
De 0 à 20 min.	0	1	0	0	0
25 min.	0,641	0,420	0,580	0,061	1,05
30 min.	0,911	0,196	0,804	0,107	1,32
40 min.	1,010	0,101	0,899	0,111	1,33
50 min.	1,050	0,073	0,927	0,123	1,33
1 heure	1,068	0,051	0,948	0,120	1,26
2 »	1,075	0,031	0,969	0,106	1,10
3 »	1,080	0,028	0,972	0,107	1,10

On utilise dans tous ces essais 100 cm³ d'acide formique et P = 1 g de polymère.

Un poids P de polymère placé dans l'acide formique est maintenu 48 heures dans une étuve à 40°; la partie insoluble filtrée, lavée à l'éther, séchée à l'étuve donne un poids p_1 ; par évaporation de l'acide formique et de la solution étherée de lavage, on connaît le poids de la partie soluble p_2 :

$p = (p_1 + p_2) - P$ est le poids d'acide formique retenu dans le gel.

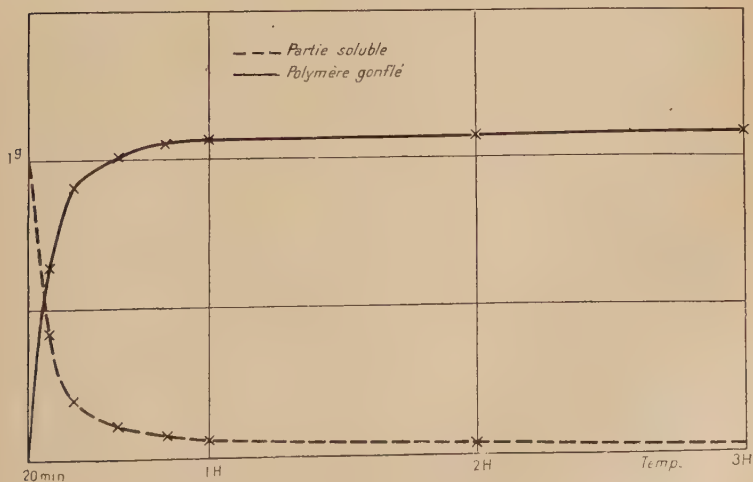


Fig. 7.

Remarques. — 1° Cette polycondensation a été effectuée à 210°, le liquide thermostatique utilisé est le benzoate d'éthyle.

2° Le temps ϕ est déterminé par l'introduction du monomère dans le bain d'huile; la fusion complète du produit demande alors 5 à 8 minutes.

3° Il est nécessaire, lors de la dissolution dans l'acide formique, de maintenir la température de l'étuve inférieure à 50°, en effet, à 80°, on peut observer une légère dégradation du polymère par l'acide formique.

4° 48 heures à l'étuve suffisent pour une dissolution complète de la partie soluble.

5° Le rapport $\frac{p}{1-p_2}$ représentant le pourcentage d'acide formique retenu par le réseau tridimensionnel est pratiquement constant.

C. Étude qualitative de la polycondensation. — 1° FORMATION DE POLY-AMIDES. — Depuis 1944, quelques auteurs ont étudié la polycondensation d'amino-acides ou de diacides et de diamines hydroxylés (25), (26),

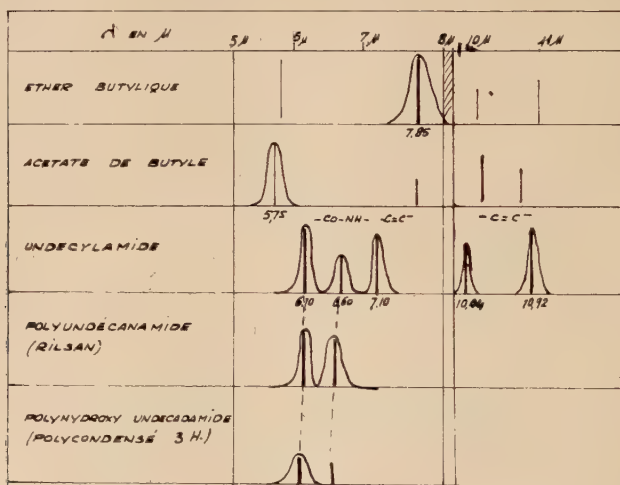
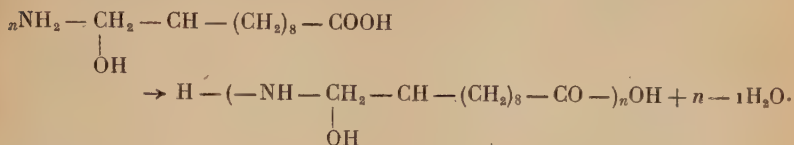


Fig. 8.

(27), (28), (29), tous ont conclu à la formation préférentielle de liaisons amides, nous avons observé ce même phénomène avec l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

a) *Etude infra-rouge du polymère.* — La comparaison des spectres de diverses amides et en particulier du polyundécanamide (Rilsan) avec le polymère de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, montre l'existence dans le spectre de ce dernier des bandes à 6,10 μ et 6,56 μ caractéristiques de la fonction amide et la disparition de la forte bande $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O—} \end{smallmatrix}$ des acides à 7,10 μ (fig. 8).

Ces bandes se trouvent d'ailleurs déjà sur les produits faiblement polycondensés (10 minutes de réaction) marquant la préséance de la réaction de polyamidification à tout autre type de réaction :



Cette réaction a lieu entre molécules, les groupements $-\text{NH}_2$ et $-\text{COOH}$ étant trop distants l'un de l'autre pour pouvoir réagir dans la même molécule et former un cycle.

b) *Dosage des groupements amines.* — L'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque porte trois groupements réactifs : $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Or l'amine ne peut réagir que sur l'acide pour former une amide, la disparition des groupements $-\text{NH}_2$ impliquera obligatoirement la formation de chaînes polyamidiques.

Les groupements $-\text{NH}_2$ peuvent être titrés soit par potentiométrie (30), soit par acidimétrie en présence d'indicateur (31), ou par conductimétrie (32).

La méthode conductimétrique de Waltz (32) est la plus simple et la plus sensible, mais elle implique en premier lieu une mise en solution du polymère et ne s'appliquera en conséquence que pour des temps de polycondensation relativement courts, inférieurs au temps de gélification (30 minutes).

Appareillage. — La cellule conductimétrique est constituée par deux feuilles de platine de 0,7 cm \times 0,7 cm maintenues à une distance de 0,4 cm, elles sont protégées par une cloche de verre percée de six trous. L'acide chlorhydrique est ajouté à l'aide d'une microburette graduée au dixième de centimètre cube. La mesure se fait en courant alternatif 50 périodes pour éviter les transports d'ions, la résistance de la solution est mesurée par un pont de Wheatstone muni d'un redresseur.

Technique. — Le solvant utilisé est un mélange de phénol-alcool à 75 p. 100 de phénol, la dissolution s'effectue à 40°, au moment du titrage il est nécessaire d'ajouter quelques centimètres cubes d'eau afin de diminuer la résistance de la solution. Les groupements $-\text{NH}_2$ restant en bout de chaîne sont titrés par l'acide chlorhydrique ; on trace la courbe $\frac{1}{R} = f(v)$, v volume de ClH ajouté. La conductibilité d'une solution varie linéairement en fonction de la concentration des ions, la disparition complète des groupes $-\text{NH}_2$ et l'apparition des ions H^+ en excès se traduit par une variation de pente de la droite $\frac{1}{R} = f(v)$. Le

point équivalent s'obtient en prenant l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

Le phénol utilisé est distillé sur carbonate de potassium, afin d'éliminer les impuretés acides.

L'acide chlorhydrique est N/10 ou N/100 selon la concentration des groupes $-\text{NH}_2$, c'est-à-dire suivant le poids de polymère et le degré d'avancement de la réaction.

Les résultats rassemblés dans le tableau III indiquent la disparition importante des groupes $-\text{NH}_2$, c'est-à-dire une formation de polyamides dès les premières minutes de la réaction, au moment de la gélification, les groupements $-\text{NH}_2$ ont réagi dans la proportion de 95 p. 100.

TABLEAU III

Temps de réaction	p. 100 de $-\text{NH}_2$ ayant réagi
0	0
10 minutes	56
15 »	93
20 »	95
25 »	début de gélification

2° FORMATION DE PONTS ENTRE CHAÎNES. — La polycondensation de certains amino-acides ou de diacides et de diamines hydroxylés dont le groupement hydroxyle est éloigné d'au moins cinq carbones du groupe carboxyle voisin et d'au moins trois atomes du groupe amine ne donne pas naissance à un réseau tridimensionnel (27), par contre, lorsque l'hydroxyle est plus rapproché (29), ou s'il se trouve sur une chaîne latérale portée par l'azote par exemple (28), il réagit sur une fonction d'une autre chaîne créant des liaisons intermacromoléculaires qui conduisent rapidement à une réticulation du produit.

En fait, il est possible d'envisager pour le groupement hydroxyle plusieurs types de réactions :

- formation d'esters : $\text{R}-\text{COOH} + \text{OH}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{COO}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$;
- réactions entre deux oxhydriles avec formation de ponts éther :



- formation de dérivés éthyléniques par déshydratation sur la chaîne carbonée : $-\text{CH}_2-\text{CH}- \rightarrow -\text{CH}=\text{CH}- + \text{H}_2\text{O}$;



- réaction sur un hydrogène d'une autre chaîne :



Dans tous les cas, il y a perte d'eau et en tenant compte de la formation d'amides la connaissance de la quantité d'eau formée peut orienter dans le choix du type de réactions précédentes. En effet :

— dans le premier cas, la perte d'eau correspond au maximum à une molécule par molécule de monomère, la fonction acide donnant naissance, soit à une amide, soit à un ester ;

— dans le deuxième cas, la perte d'eau maximum correspond à trois molécules pour deux molécules de monomère, les deux fonctions acide et amine donnant deux amides, et les deux fonctions hydroxyles un seul pont éther ;

— dans le troisième et le quatrième cas, nous devons observer une perte d'eau correspondant à deux molécules d'eau par molécule de monomère.

a) *Etude de la polycondensation à la thermo-balance.* — Cette perte d'eau peut être suivie au cours d'une polycondensation en utilisant une thermo-balance.

Les différents essais ont été effectués avec 1 à 2 g de monomère convenablement séché. Avant chauffage, le four est soigneusement balayé par un courant d'azote que l'on maintient pendant toute la durée de la polycondensation. Cependant, l'oxygène est moins facilement éliminé qu'en tube où un vide préalable peut être effectué et, par suite, le polymère est toujours légèrement jaune, quelquefois brunâtre superficiellement.

Le plateau étant vide, puis chargé de 100 à 200 mg, trois tops initiaux permettent de graduer l'axe des abscisses en poids.

Ces essais préliminaires effectués, le four est chauffé, il faut en général 15 à 20 minutes pour atteindre la température désirée entre 200° et 300°, le tambour enregistreur est mis en route à la température de fusion du monomère, plusieurs tops inscrits à des temps déterminés permettent de graduer l'axe des abscisses en heures.

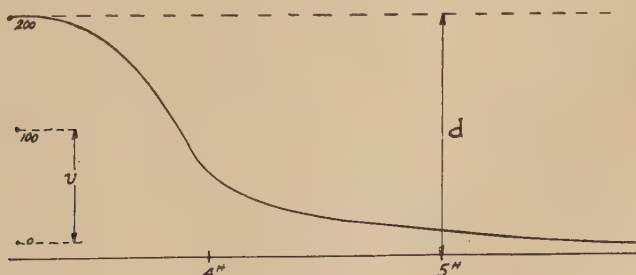


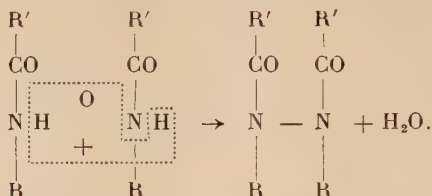
Fig. 9.

Résultats. — Les courbes obtenues avec une vitesse d'enregistrement de 3 heures par tour ont l'aspect de la figure 9 et la perte de

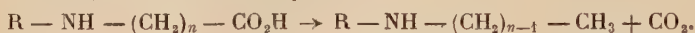
poids observée au bout de 5 heures par exemple est donnée par la formule :

$$p = 100 \times \frac{d}{u} \text{ mg.}$$

Comme nous l'avons noté plus haut, les produits obtenus après polycondensation sont toujours altérés du fait de la présence de trace d'oxygène, cette altération est d'autant plus grande que la température est plus élevée, elle peut être due soit à des pontages entre chaînes envisagées déjà par Korshak et Rafikov (33) et Staudinger (34) :



soit à une carbonisation partielle du produit, de plus, certaines réactions secondaires peuvent intervenir, telles une désamination (perte d'ammoniac) ou une décarboxylation :



Pour tenir compte de ces réactions qui entraînent à côté de la perte d'eau une perte supplémentaire de poids, nous avons étudié à la thermobalance la polycondensation de l'amino-11 undécanoïque, cette étude nous a permis de fixer les limites de temps et de température où la dégradation du produit reste faible dans les conditions opératoires.

Étude de la polycondensation de l'amino-11 undécanoïque en fonction de la température. — Dans ce cas la perte d'eau est due exclusivement à la formation de polyamides, elle est au maximum d'une molécule par molécule de monomère :

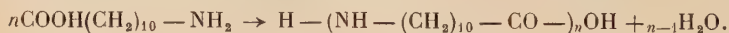


TABLEAU IV

Température de poly- condensation	Perte de poids en p. 100 de la perte d'eau		Différence avec la perte d'eau totale théorique en p. 100	Observations
	En 3 heures	A la limite		
185°	99,5		— 0,5	La limite est at- teinte en 9 h.
200°	99,5		— 0,5	
215°	99,5	102	+ 2	
260°		104	+ 4	
350°	121,5		+ 21,5	

La perte de poids totale est vérifiée par pesée du creuset avant et après l'expérience, l'erreur avec l'enregistrement graphique reste toujours inférieure à 1,5 p. 100.

En résumé, on observe uniquement une altération importante du produit pour des températures de polycondensation supérieures à 260°. Pour une température moyenne de 215° par exemple, la perte d'eau n'est plus décelable après 10 heures de polycondensation, cependant on peut suivre avec une bonne précision, du moins durant 3 heures, le développement de la polycondensation par cette méthode. Le tableau V donne la variation, en fonction du temps à 215°, du degré de polycondensation en admettant le monomère strictement bifonctionnel, c'est-à-dire exempt de toute impureté.

TABLEAU V

Température	T	p	Perte de poids	$Dp = \frac{1}{1-p}$
185°	5 minutes	0,02	3,7 mg	1,03
195°	10 »	0,125	22,7 »	1,20
205°	18 »	0,227	41,3 »	1,30
210°	28 »	0,760	138 »	4,2
214°	48 »	0,934	170,2 »	15,1
215°	68 »	0,965	174 »	28,6
214°	88 »	0,977	176 »	43,5
—	108 »	0,984	177,4 »	62,5
—	128 »	0,990	178,3 »	100
—	3 heures	0,994	181,0 »	
—	6 »	1,015	184,1 »	
215°	9 »	1,020	185,8 »	

Étude de la polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. — La polycondensation a été effectuée à diverses températures comprises entre 200° et 260°.

A 215° (T comprise entre 213° et 216°) la perte d'eau est, dès les premières minutes, supérieure à celle observée pour l'amino-11 undécanoïque, cet écart va s'accroissant en fonction du temps de réaction; après 50 minutes, elle dépasse la perte limite de l'amino-11 undécanoïque, et elle est supérieure au 3/2 de celle-ci après 6 heures de réaction. Après 33 heures de réaction la perte par heure devient constante et égale à 0,2 p. 100, par suite d'une altération du polymère que l'on n'observe pas avec l'amino-11 undécanoïque, mais qui reste cependant inférieure à 2 p. 100 après 9 heures de réaction.

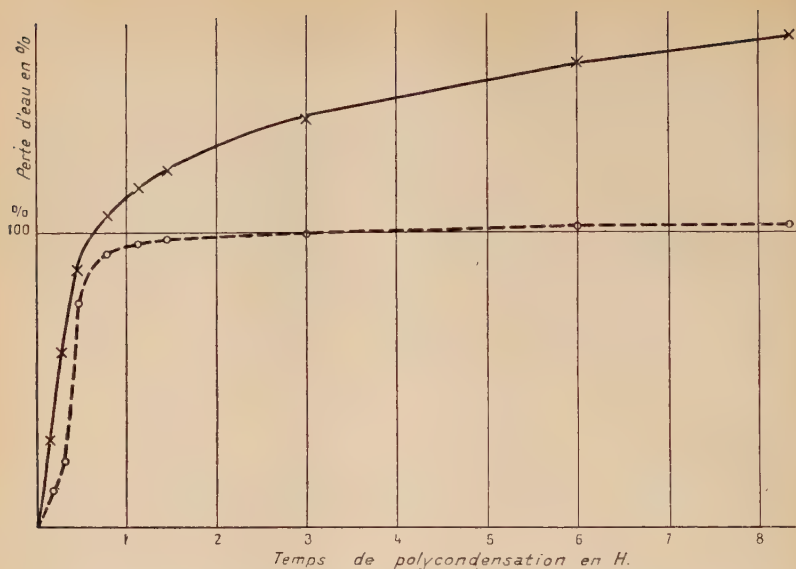


Fig. 10. — Perte d'eau au cours de la polycondensation à 215° de l'amino-11 undécanoïque ---- et de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque —.

TABLEAU VI

Temps de polycondensation	Perte de poids exprimée en p. 100 de la perte d'eau d'amidification			
	dans l'amino-11 undécanoïque		dans l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque	
	en p. 100	T	en p. 100	T
10 minutes	12,5	195°	30	200°
18 minutes	22,7	205°	59,8	202°
28 minutes	76	210°	87	205°
48 minutes	93	214°	105,5	210°
68 minutes	96,5	215°	115	212°
88 minutes	97,7	214°	121	213°
3 heures	99,4	»	138	
6 heures	101,5	»	156	
9 heures	102	»	166	
12 heures	102	»	174	
15 heures	»	»	178	216°
18 heures	»	»	182	
21 heures	»	»	186	213°
24 heures	»	»	187	
33 heures	»	»	195	

Même en tenant compte des erreurs dues aux réactions secondaires : 2 p. 100 (tableau IV) et de la sensibilité des polyamides hydroxylés à la chaleur (2 p. 100 de perte supplémentaire après 9 heures de réaction) la perte d'eau est rapidement supérieure à celle qui pourrait se produire par formation d'esters ou par formation de ponts éther.

Il faut noter, de plus, que les réactions se poursuivent après le point de gélification de façon importante, la perte d'eau à cet instant n'étant que de 85 p. 100. Ce sont des réactions intramoléculaires qui interviennent alors dans la molécule unique que constitue la masse en réaction, traduisant une certaine mobilité des groupements à l'intérieur du gel. Ce phénomène a d'ailleurs été observé par Beauvalet dans le cas du polyhexaméthylène-adipamide α '- α "-hydroxylé (29).

Il est impossible de suivre quantitativement, durant les 25 minutes qui précèdent la réticulation, la réaction des oxhydriles en comparant la disparition des groupements amines (doses par conductimètre) avec la perte d'eau totale, du fait de l'erreur importante commise sur le temps ϕ de réaction. Cette étude sera reprise plus en détail dans le cas de copolycondensats (p. 538).

Influence de la température. — Les courbes (fig. 11) obtenues pour des polycondensations effectuées à diverses températures tradui-

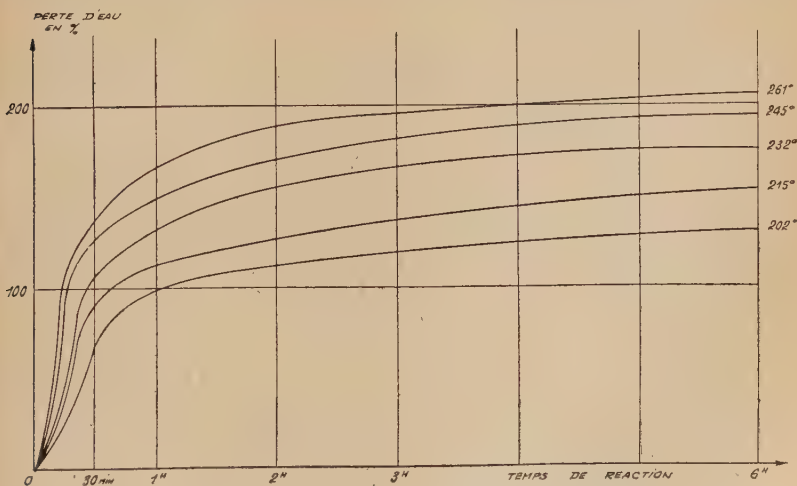


Fig. 11. — Polycondensation de l'acide 11-hydroxy-10-undécanoïque à diverses températures (tous les essais ont été effectués sur 1,5 g de produit).

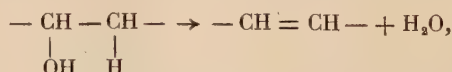
sent les résultats habituels : accroissement de la pente à l'origine en fonction de la température correspondant à une augmentation de vitesse de réaction ; perte d'eau en 3 heures d'autant plus grande que la

température est plus élevée ; enfin si pour les températures inférieures ou égales à 245° l'altération est peu modifiée, à 260° au contraire elle devient beaucoup plus importante.

TABLEAU VII

Temps de polycondensation	Perte de poids exprimée avec les unités du tableau VI				
	202°	215°	232°	245°	261°
30 minutes	66 p. 100	90 p. 100	108 p. 100	127 p. 100	135 p. 100
1 heure	99 »	113 »	132 »	151 »	166 »
2 heures	113 »	127 »	155 »	171 »	189 »
3 heures	120 »	138 »	166 »	182,5 »	195 »
6 heures	131 »	156 »	176,5 »	195 »	207 »
9 heures	137,5 »	166 »	187 »	202 »	210 »
12 heures	144 »	174 »	192 »	205 »	213 »
15 heures	150 »	178 »	195 »	208 »	215 »
18 heures	154 »	182 »	199 »	209 »	
21 heures	157 »	186 »	200 »		
39 heures	173 »	195 »			

b) *Nature du pontage entre les chaînes.* — La perte d'eau enregistrée dans les expériences précédentes ne peut s'expliquer ni par la formation d'esters ni même par la formation de ponts éther ; les spectres infra-rouges confirment ce résultat, la bande ester de 5,75 μ ainsi que la bande éther de 7,85 μ ne se trouvent pas dans le spectre de l'acide amino-11 hydroxy-10 undécanoïque polycondensé 3 heures. La seule solution acceptable est une réaction du type $\text{—OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ intra- ou intermoléculaire. Dans le premier cas, cette réaction s'effectuerait sur l'hydrogène des carbones voisins de l'hydroxyle avec formation de doubles liaisons :



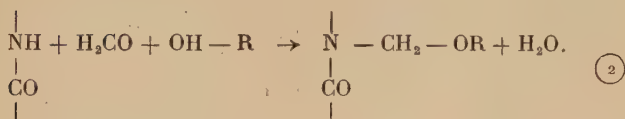
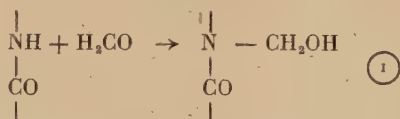
or, nous n'avons pas observé dans le spectre infra-rouge du polymère les bandes de la fonction éthylénique à 7,1 μ , 10,04 μ et 10,92 μ présentes par exemple dans le spectre de l'undécylamide :



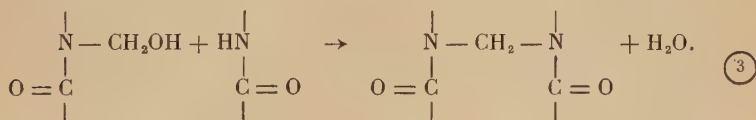
de plus, cette déshydratation n'explique pas directement la naissance d'un réseau tridimensionnel caractérisé par l'insolubilité du polymère dans les solvants courants des polyamides.

L'hydrogène réagissant sur l'oxhydrile ne peut provenir que d'une chaîne voisine.

Différents pontages conduisant à des résines thermodurcissables ont été effectués sur des polyamides (35). D'une façon générale, on utilise un polyamide linéaire en solution (polyhexaméthylène-adipamide, dans l'acide formique par exemple) sur lequel on fait réagir soit le formol, soit le formol et un alcool (35) et (36). On obtient dans le premier cas des groupes N-méthylol répartis le long de la chaîne, dans le second, des groupes N-alcoxy-méthyl.

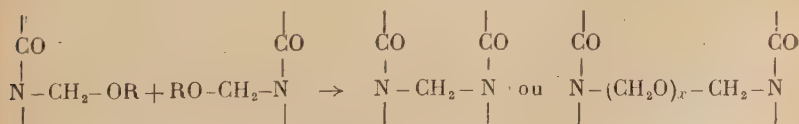


Dans une seconde étape, une élimination d'eau plus poussée donne naissance à des liaisons entre chaînes :



Ces réactions s'effectuent dans des conditions extrêmement douces, si l'on ajoute une solution d'aldéhyde formique à 37 p. 100 dans une solution de polymère à 25 p. 100, dans l'acide formique, la gélification se produit après un accroissement important de la viscosité de la solution, au bout de 3 heures à la température ambiante, ce temps peut être réduit si après 1 heure de réaction nécessaire à la formation des groupes N-méthylol, on évapore simplement le solvant sous vide ou par chauffage à 100°.

Par action d'un acide tel que l'acide citrique, les groupes N-alcoxy-méthyl peuvent également donner naissance à des ponts, mais les réactions entre chaînes sont, dans ce cas, moins bien connues, on suppose qu'elles peuvent s'écrire :



avec $\text{R} = \text{CH}_3$, liaison polyoxyméthylénique.

Ainsi l'hydrogène de l'azote d'un polyamide linéaire semble extrêmement réactif tant vis-à-vis d'un aldéhyde (1) que d'un alcool (3).

Lors de la polycondensation de l'acide amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, l'extrême rapidité du pontage nous conduit à penser que le groupe hydroxyle réagit sur l'hydrogène mobile de l'azote.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons éliminé cet hydrogène, soit en le remplaçant par un radical alcoyl, soit en intégrant l'azote dans un cycle du type pipérazine.

Polycondensation de divers amino-acides hydroxylés.

A. — **Polycondensation du N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.** — La N-alcoylation des polyamides a été étudiée par de nombreux auteurs (37), (38), (39), (40). Ils ont tous constaté un change-

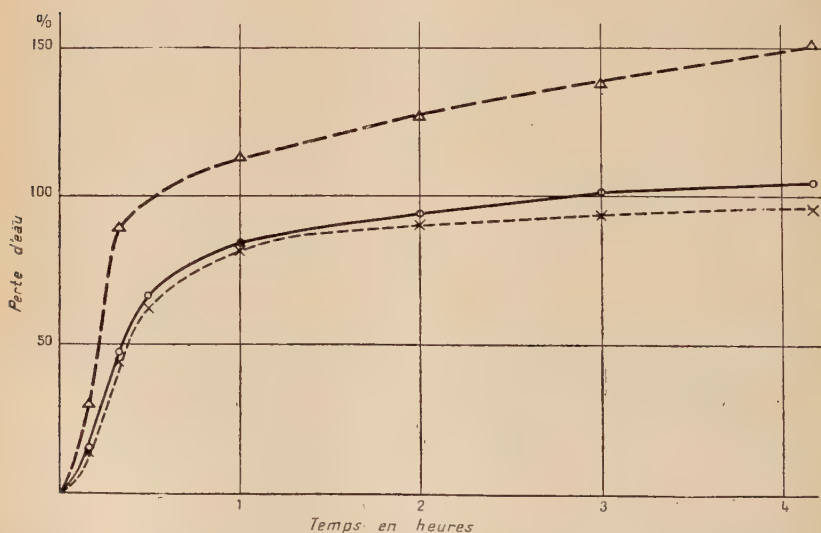


Fig. 12. — Perte d'eau au cours de la polycondensation à 213° : du N-méthyl-amino-undécanoïque (---), du N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque (—) et de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque (- -).

ment important dans les propriétés physiques et mécaniques des produits (abaissement du point de fusion, solubilité accrue, diminution de la résistance, plus grande extensibilité...), en rapport avec la disparition des liaisons hydrogène. De plus, dans le cas de l'acide amino-hydroxylé, la présence d'un alcoyl, sur l'azote par son encombrement stérique doit entraver les réactions intra-moléculaires et retarder

la gélification. C'est effectivement ce que nous avons pu constater pour le N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

La préparation du monomère a été décrite plus haut, la polycondensation s'effectue suivant le mode opératoire identique à celui de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. Il se produit même avant la fusion complète du produit un dégagement de vapeur d'eau important, la solution est limpide, légèrement jaunâtre et les bulles de vapeur se dégagent librement pendant près de 2 heures de polycondensation ; les prises effectuées durant la première heure de réaction cristallisent par refroidissement et deviennent opaques, au bout de 2 heures cette cristallisation n'est que partielle et après 3,30 h la masse reste translucide.

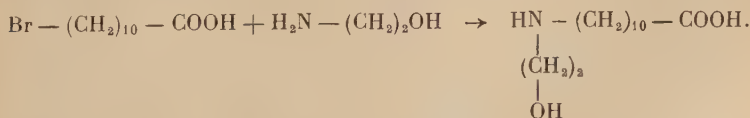
Les essais de solubilité dans le métacrésol montrent que l'insolubilité apparaît au bout de 2 heures de réaction. L'étude de la réaction à la thermo-balance nous a donné les pertes d'eau suivantes que nous avons rassemblées dans le tableau VIII avec celles observées pour le N-méthyl-amino-11 undécanoïque, l'amino-11 undécanoïque et l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, condensés dans les mêmes conditions (de 212°-214°).

On peut constater :

— Que la limite de perte de poids n'est pas la même pour les deux amino-acides alcools. Si la polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque donne une perte d'eau double de celle due à la réaction de polyamidification, la perte d'eau totale pour la polycondensation du N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque n'est que les 148 p. 100 de celle due à la réaction de polyamidification.

— En comparant les deux acides correspondants hydroxylés ou non, et en admettant que la réaction d'amidification n'est pas perturbée par la présence d'un oxhydrile, on peut facilement déduire, en première approximation, la perte d'eau due aux groupements —OH dans les deux cas. On constate que la réaction de pontage est beaucoup plus lente dans le cas de dérivés méthylés à l'azote.

B — *Polycondensation du N-éthanol-amino-11 undécanoïque.* — Aelion (28) a préparé cet acide par réaction de la mono-éthanolamine sur le bromo-11 undécanoïque :



Comme le précédent il possède une amine secondaire et, par suite, après polycondensation, des groupements amides bisubstitués ; par contre, la fonction alcool est primaire. Il se gélifie au bout de 130 minutes à 160° ; nous avons retrouvé, par l'étude à la thermo-balance, les

TABLEAU VIII

Temps de poly- condensation à 213 ± 10	Perte de poids en p. 100 de la réaction de polyamidification					
	$\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Δ_1	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Δ_2
10 minutes	15,5 p. 100	14 p. 100	1,5 p. 100	30 p. 100	12,5 p. 100	17,5 p. 100
20 »	48 »	45 »	3 »	90 »	»	»
30 »	67 »	62,5 »	4,5 »	113 »	»	»
1 heure	84 »	82 »	2 »	127 »	»	»
2 »	94,5 »	90 »	4,5 »	138 »	99,4 »	38,6 »
3 »	101,5 »	94 »	7,5 »	156 »	101,5 »	54,5 »
6 »	108,5 »	97 »	11,5 »	166 »	102 »	64 »
9 »	115 »	97,7 »	17,3 »	174 »	102 »	72 »
12 »	119 »	98,3 »	20,7 »	178 »	»	76 »
15 »	123,5 »	98,8 »	24,7 »	182 »	»	80 »
18 »	127,5 »	99,3 »	28,2 »	186 »	»	84 »
21 »	131,5 »	99,7 »	31,8 »	187 »	»	85 »
24 »	135,5 »	»	35,8 »	»	»	»
27 »	139 »	»	39,3 »	»	»	»
30 »	142 »	»	42 »	»	»	»
36 »	148 »	»	48 »	196 »	»	94 »

Δ_1 , Δ_2 correspondent en première approximation à la perte d'eau due au groupe — OH des deux amino-acides hydroxylés.

résultats énoncés par Aelion, à savoir une perte d'eau limite de 150 p. 100 de la valeur théorique, bien que la température de polycondensation dans nos expériences soit plus élevée (212°).

La perte d'eau est beaucoup plus rapide dans la polycondensation du N-éthanol-amino-11 undécanoïque que dans celle du N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. L'alcool du premier étant primaire, celui du deuxième secondaire réagit probablement beaucoup moins rapidement; mais surtout, tandis que l'hydroxyle primaire jouit d'une certaine mobilité entre les chaînes de polyamide l'hydroxyle secondaire est plus fixe et de plus soumis à l'encombrement stérique du méthyl voisin.

TABLEAU IX

Temps de polycondensation à 213° ± 1°	Perte de poids en p. 100 de la perte d'eau de la réaction de polyamidification	
	$\begin{array}{c} \text{HN}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$
10 minutes	27,2 p. 100	15,5 p. 100
20 »	89,5 »	48 »
30 »	105 »	67 »
1 heure	116 »	84 »
2 »	123 »	94,5 »
3 »	125 »	101 »
6 »	132,3 »	108,5 »
9 »	137 »	115 »
12 »	140 »	119 »
15 »	143 »	123,5 »
18 »	143,5 »	127,5 »
21 »	145 »	135,5 »
30 »	145,5 »	142 »

C. — *Polycondensation du N-pipérazine-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.* — Afin de déterminer plus précisément le rôle de l'encombrement stérique sur la réaction de pontage, nous avons remplacé le groupe méthyl de l'azote par un cycle et préparé dans ce but le N-pipérazine-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque. Nous avons décrit dans la première partie de cette étude la préparation du monomère.

Le produit est polycondensé à 180° (le phényl sert de liquide thermostatique), la fusion plus lente que pour les amino-acides étudiés précédemment; on observe une déshydratation préalable du monomère (phénomène mis en évidence par l'étude de la thermo-balance), puis au bout

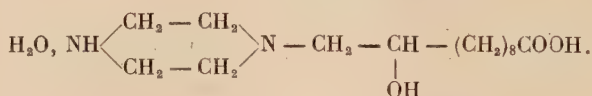
de 15 minutes la masse étant fondue, un dégagement d'eau abondant se manifeste. Les prises sont effectuées toutes les 30 minutes, le produit s'étire en fils dès la première heure.

Après 4 heures de réaction, la résine obtenue dure, translucide, reste soluble dans le métacrésol. Une polycondensation sous vide de 15 mm pendant 3 heures conduit au même résultat ; cependant l'essai effectué à la thermo-balance pendant 18 heures nous a donné un produit partiellement insoluble dans le métacrésol.

La réaction de pontage se trouve ici considérablement retardée, mettant ainsi en évidence le rôle important joué par des groupements de fort encombrement stérique placés au voisinage des groupes hydroxyles.

Pied a préparé par une méthode analogue l'acide N-pipérazine amino-11 undécanoïque, et nous avons pu comparer les résultats fournis par la thermo-balance pour les deux amino-acides (41).

Les deux courbes présentent une perte d'eau rapide dans les premières minutes de chauffage correspondant à une molécule d'eau d'hydratation par molécule de monomère dont la formule s'écrirait :



Après la fusion du produit on retrouve la courbe normale de polycondensation. Les pertes d'eau du tableau X sont mesurées après la perte d'eau d'hydratation, elles traduisent les résultats qualitatifs : après 15 heures de chauffage la réaction de pontage est extrêmement faible par rapport à celle des acides N-méthyl-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque et N-éthanol-amino-11 undécanoïque.

TABLEAU X

Temps de polycondensation 213° ± 1°	$\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$	$\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$
10 minutes	32,4 p. 100	25 p. 100
20 »	64,4 »	56 »
30 »	75 »	68 »
1 heure	86,2 »	74 »
2 »	91,5 »	81 »
3 »	92,5 »	85 »
6 »	96,4 »	88 »
9 »	98,7 »	89,5 »
12 »	100,5 »	90,6 »
15 »	102 »	91 »

D. — **Polycondensation de l'amino-éthane-thio-11 hydroxy-10 undécanoïque** (22). — L'influence de la position du OH sur la chaîne carbonée semble prépondérante (27), en préparant l'amino-éthane-thio-11 hydroxy-10 undécanoïque nous avons éloigné l'hydroxyle du groupe amine de 3 atomes. Polycondensé également à 210° ce composé donne un gel au bout de 2 heures et la perte d'eau reste inférieure à 150 p. 100 de l'eau d'amidification.

TABLEAU XI

Temps de polycondensation	Perte d'eau (1)	Observations
15 minutes	64 p. 100	Non gélifié
30 »	88 »	»
45 »	95,4 »	»
60 »	98,5 »	»
90 »	103 »	»
2 heures	104 »	Gélifié, mousse élastique
3 »	106 »	» » »
6 »	112,6 »	» » »
15 »	128,5 »	» » »

(1) La perte d'eau est toujours exprimée en p. 100 de la perte en eau de la réaction d'amidification.

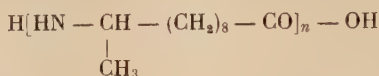
E. — **Polycondensation du N-éthanol-amino-11 hydroxy-10 undécanoïque**. — Ce monomère possédant deux groupes oxhydriles, dont un primaire se réticule beaucoup plus facilement que les précédents. Le produit est insoluble dans le métacrésol après 10 minutes de polycondensation à 210°.

La perte d'eau enregistrée à la thermo-balance atteint 200 p. 100 de la perte due à la réaction d'amidification, au bout de 20 heures de réaction, ce pourcentage correspond à l'existence de deux ponts éther à l'intérieur de la molécule, en fait, la limite atteinte après 40 heures de réaction correspond à une perte d'eau de 210 p. 100, ces 10 p. 100 supplémentaires sont dus vraisemblablement à une altération du produit rendu plus sensible du fait de la présence des deux oxhydriles ; de toute façon, elle est nettement inférieure à la perte que l'on devrait observer : 250 p. 100 ou 300 p. 100, si les oxhydriles réagissaient avec un hydrogène d'une chaîne voisine.

F. — **Point de fusion des divers polymères**. — Pour ces différentes résines, le point de ramollissement est voisin du point de fusion, ce dernier disparaissant d'ailleurs après réticulation du produit.

Le polyhydroxy-10 undécanamide fond à 179°-181° (après 20 minutes

de polycondensation). Ce point de fusion, voisin de celui du poly-undécaneamide (182°), prouve que l'indice de liaison hydrogène (53) est semblable dans les deux composés, et très différent du poly-10 undécaneamide :



où l'azote se trouve séparé par 9 carbones du COOH (P. F. : 125°-130°). Cette constatation confirme la position en 11 de la fonction amide; cependant, on pourrait admettre que les liaisons hydrogène dues aux groupes — OH soient responsables de ce point de fusion élevé. Dans ces conditions une méthylation faisant disparaître l'hydrogène de l'azote ne devrait entraîner qu'une faible variation du point de fusion, or, le N-méthyl-polyhydroxy-10 undécaneïque, fond entre 67° et 70°, tandis que le N-méthyl-polyundécaneamide fond à 60°. Il faut donc admettre, comme il était prévisible, que l'hydroxyle se trouve en 10 et participe peu à l'indice de liaison hydrogène du polymère.

Dans le N-pipérazine polyhydroxy-10 undécaneïque, le point de fusion (105°) est plus élevé que la disparition totale des liaisons hydrogène le laisserait prévoir; en effet, la présence d'un cycle dans la chaîne apporte une rigidité plus grande et, par voie de conséquence, une cristallinité relative plus importante du produit.

G. — **Conclusion.** — En résumé, à côté de la formation de polyamides qui intervient dès les premières minutes de la réaction, nous avons vraisemblablement dans la polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécaneïque, une réaction de pontage extrêmement rapide analogue à celle qui se produit par action de la formaldéhyde sur les polyamides et qui fait intervenir l'hydrogène de la fonction amide, réaction rendue possible par la position de l'hydroxyle voisin de l'azote.

Si l'on supprime l'hydrogène réactif par méthylation de l'azote par exemple, il semble qu'un autre type de réaction intervienne mettant en jeu deux oxhydriles de chaînes voisines avec formation de ponts éther, cette réaction moins rapide que la précédente semble se réaliser plus facilement avec les alcools primaires qu'avec les alcools secondaires, elle est extrêmement sensible à l'influence de l'encombrement stérique. Elle semble se produire également lorsque l'hydroxyle est éloigné de la fonction amide, en particulier dans le cas de la polycondensation de l'amino-éthane-

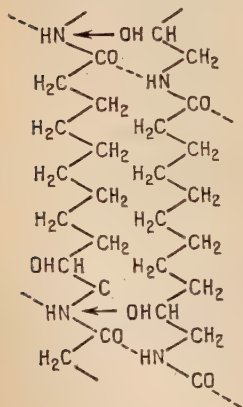


Fig. 13.

thio-11 hydroxy-10 undécanoïque et du polyhexaméthylène-adipamide- α - α' hydroxylé (29).

Il est probable que les liaisons hydrogène qui interviennent entre les groupes polaires —CO et —NH des chaînes polyamides sont responsables dans ce polyamide à nombre pair de $\text{—CH}_2\text{—}$ du voisinage des groupes —OH et —NH— , qui permet une réaction entre ces radicaux (fig. 13).

CHAPITRE III

Étude de copolycondensats d'amino-11 undécanoïque et d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

La formation rapide du réseau tridimensionnel rend l'étude cinétique de la polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque délicate, en effet, la masse moléculaire dans les 30 premières minutes de réaction n'est pas suffisamment élevée pour permettre des mesures osmotiques ou viscosimétriques satisfaisantes.

La gélification apparaît dans un polymère lorsqu'il existe plus d'un pont entre chaque chaîne linéaire ; pour en retarder la formation il est nécessaire de diminuer le pourcentage de groupements oxhydriles le long de la chaîne. Ce but peut être atteint en formant des copolycondensats avec d'autres amino-acides, le monomère hydroxylé se répartira alors, plus ou moins régulièrement, dans la chaîne macromoléculaire.

Pour conserver un motif voisin nous avons plus spécialement étudié la copolycondensation avec l'amino-11 undécanoïque. Le temps de gel reste inférieur à 1 heure pour des pourcentages d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque supérieurs à 15 p. 100, puis il croît très rapidement pour des pourcentages inférieurs (fig. 14).

A. — Mesure de la viscosité en solution. — La viscosité d'une solution macromoléculaire est liée à sa masse moléculaire, mais le polymère ne peut être caractérisé directement par la viscosité η_c de sa solution. Staudinger (42) a introduit la notion de viscosité spécifique η_{sp} .

La limite de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ lorsque $C \rightarrow 0$ est la viscosité intrinsèque $[\eta]$. De nombreuses formules ont été proposées pour $\frac{\eta_{sp}}{C}$ établies à partir de données théoriques ou empiriques (43).

Il apparaît que, dans la plupart des cas, la viscosité des dispersions

de hauts polymères en fonction de leur concentration est la mieux représentée par une formule de la forme :

$$(1) \quad \frac{\eta_{sp}}{C} = a + bc \quad \text{ou} \quad a = [\eta], \quad b = k[\eta]^2.$$

La constante k dépend essentiellement de la forme des macromolécules, de la nature du solvant, et des interactions macromolécules, molécules de solvants.

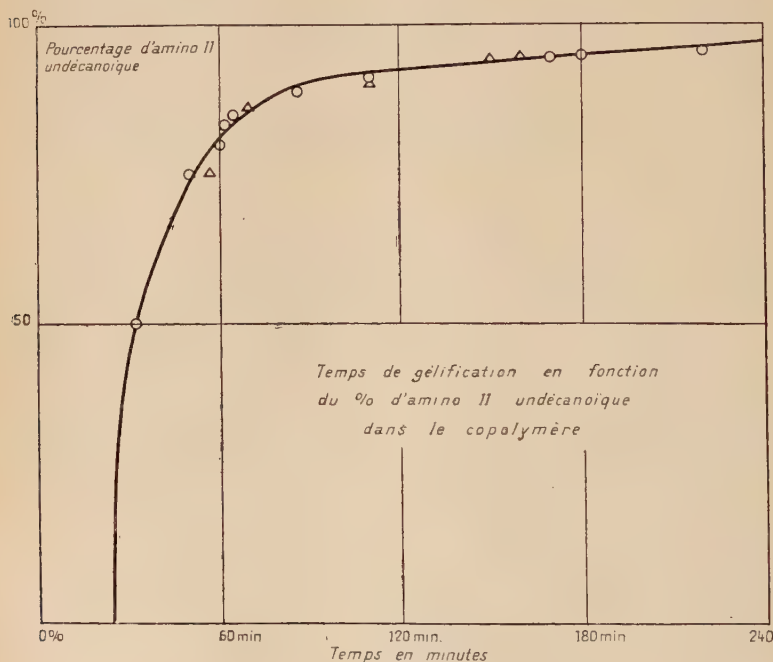


Fig. 14.

Nous avons étudié la viscosité en fonction du temps de réaction de quelques copolycondensats à divers pourcentages d' amino-11 hydroxy-10 undécanoïque-25 (C_1), 13 (C_2), 9,70 (C_3), 3,92 p. 100 (C_4).

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre Baumé placé dans un thermostat maintenant la température constante à plus ou moins 0°02, le métacrésol sert de solvant et les temps d'écoulement varient de 90 secondes pour le métacrésol à 170 secondes pour les solutions les plus visqueuses.

Le polymère est dissous dans des fioles bouchées émeri à 40°. Les

solutions plus diluées préparées à partir de la solution mère par pesées.

Après chaque essai le viscosimètre rincé au métacrésol, lavé à l'alcool, est séché à l'éther.

En utilisant la formule (1) nous avons déterminé $[\eta]$ par la méthode des moindres carrés pour les produits $C_1C_2C_3C_4$.

TABLEAU XXIV

Temps de poly- condensation à 210°	[η]				
	C ₁ (25 p. 100 d'amino-II hydroxy-10 undécanoïque)	C ₃ (13 p. 100 d'amino-II hydroxy-10 undécanoïque)	C ₃ (9,7 p. 100 d'amino-II hydroxy-10 undécanoïque)	C ₄ (3,92 p. 100 d'amino-II hydroxy-10 undécanoïque)	Amino-I I undé- canoïque pur
15 min		0,18			
20 »	0,33		0,21		
30 »	0,52	0,48			
40 »	0,79		0,47		
45 »		0,55		0,46	
57 »	1,18		0,64		
60 »		0,85	0,75		
1 h 22 min					
1 h 30 »				0,63	
1 h 40 »			1,02		
2 h				0,77	0,69
2 h 30 min				0,84	
2 h 45 »				1,05	
3 h				1,22	0,76
6 h					0,86

Pour des temps de polycondensation peu importants, les courbes représentant la variation de viscosité sont analogues à celles des polyamides non hydroxyles et les viscosités sont à peine supérieures à celles du polyundécanamide polycondensé dans les mêmes conditions ; mais brutalement on observe un accroissement important de la viscosité proportionnel au temps qui se traduit par un relèvement de la courbe de viscosité. Ce phénomène qui est d'autant plus net que le temps de gélification est plus long, c'est-à-dire que le taux d'amino-hydroxyundécanoïque est plus faible s'observe également dans le cas de la polycondensation de l'acide phloïonique et de l'hexaméthylène diamine (44), il correspond au développement de ponts inter-macromoléculaires qui dans le cas de l'échantillon C₄ par exemple ne serait notable qu'environ une demi-heure avant le point de gel. L'importance de la pente de la droite BC traduit l'extrême réactivité des oxhydriles et explique l'inter-

valle de temps relativement court qui sépare le point B du point de gel. Le palier qui précède le point B ne peut être observé que lorsque le temps de gélification est supérieur à 1 heure, c'est-à-dire dans le cas des échantillons C_3 et C_4 .

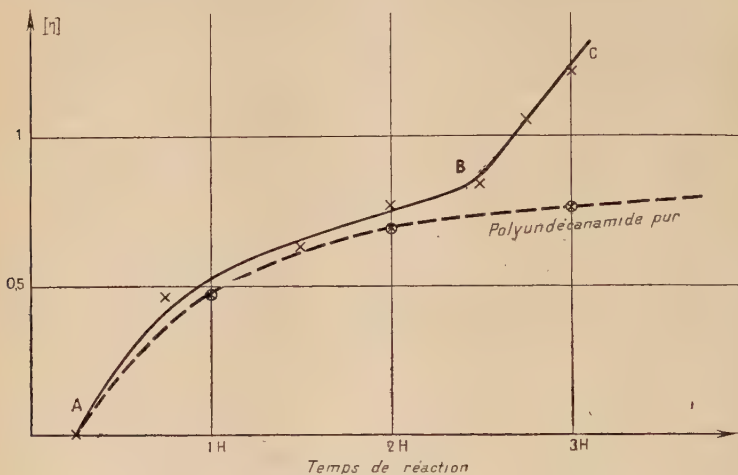


Fig. 15. — Variation de $[\eta]$ du copolymère C_4 (—) en fonction du temps de réaction à 210° .

L'étude de la viscosité des copolymères à faible pourcentage d'acide hydroxylé nous permet de vérifier qu'effectivement, pendant les premiers instants de polycondensation, c'est essentiellement la réaction de polyamidification qui se produit. La réaction de pontage n'intervient qu'en second lieu, mais elle se développe alors à une vitesse suffisante pour transformer le réseau linéaire en réseau tridimensionnel.

B. Cinétique de la réaction des liaisons inter-chaînes. — Il existe plusieurs solutions pour suivre quantitativement l'apparition et le développement des liaisons entre les chaînes.

Il est possible par exemple de mesurer la disparition des groupes amines, et d'en déduire la longueur moyenne des chaînes linéaires de polyamides, ainsi que la perte d'eau correspondant aux liaisons polyamidiques; puis de déterminer la perte d'eau totale; la différence correspond à l'eau de réaction des groupes oxhydriles et permet de déduire le nombre de ponts existant par chaîne de polyamide et par suite le nombre n de chaînes reliées entre elles par $n - 1$ ponts en supposant qu'il n'existe jamais qu'un pont entre deux mêmes chaînes; on peut ainsi calculer la masse moléculaire moyenne.

Un procédé inverse consiste à déterminer d'une part la masse moléculaire moyenne par une mesure de pression osmotique par exemple;

d'autre part, le nombre de groupes — NH_2 ayant réagi, c'est-à-dire le nombre moyen de motifs monomères par chaîne. Ces deux méthodes permettent de connaître le nombre moyen de chaînes reliées entre elles pour former une macromolécule.

PRÉCISION DES MESURES. — Ces deux procédés sont difficilement applicables simultanément. En effet, une détermination précise de masse moléculaire ne peut se faire que sur des échantillons homogènes où les petites molécules ont complètement disparu, ceci implique un temps de polycondensation suffisamment long avant la réticulation du polymère. Ces conditions ne sont réalisées que dans le cas de copolymère à faible taux d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque, mais alors la perte d'eau supplémentaire fournie par la réaction inter-chaîne est extrêmement faible, par rapport à la perte d'eau totale et l'erreur dans l'interprétation du diagramme de la thermo-balance devient très importante.

De plus, le premier procédé implique deux expériences successives (il n'est pas possible d'envisager des prises d'essai à intervalles de temps déterminés dans une expérience effectuée à la thermo-balance). Si les températures de réactions sont identiques, la mise en température de la masse réactionnelle n'est pas reproductible dans les deux cas, ceci entraîne une erreur sur la détermination du temps zéro et limite la précision des mesures effectuées dans les premières minutes de la réaction.

Nous avons déterminé le temps zéro sur le diagramme enregistré à la thermo-balance, en retranchant du temps T_1 [intersection de l'axe des abscisses et du prolongement de la droite AB (fig. 16) représentant la perte d'eau en fonction du temps dans les premières minutes de réaction] l'intervalle Δt où la disparition des groupes — NH_2 est négligeable (7 à 8 minutes selon les expériences).

Ce procédé de détermination du temps zéro et surtout la mise en température entraînent des erreurs qui rendent illusoire toute évaluation précise du pontage pendant les 20 premières minutes de polycondensation.

Cette méthode n'est applicable que pour des copolymères dont le pourcentage d'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque est suffisant pour permettre une mesure précise sur les clichés de thermo-balance, mais également un temps de gélification supérieur à 1 heure. Nous l'avons utilisé pour les copolymères C_1 , C_2 , C_3 .

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — L'utilisation de la thermo-balance et le dosage des groupements terminaux par conductimétrie ont été décrits précédemment.

— Mesure de la masse moléculaire moyenne en nombre par osmométrie.

La mesure de pression osmotique est une méthode couramment utilisée pour mesurer la masse moléculaire moyenne en nombre; la loi classique

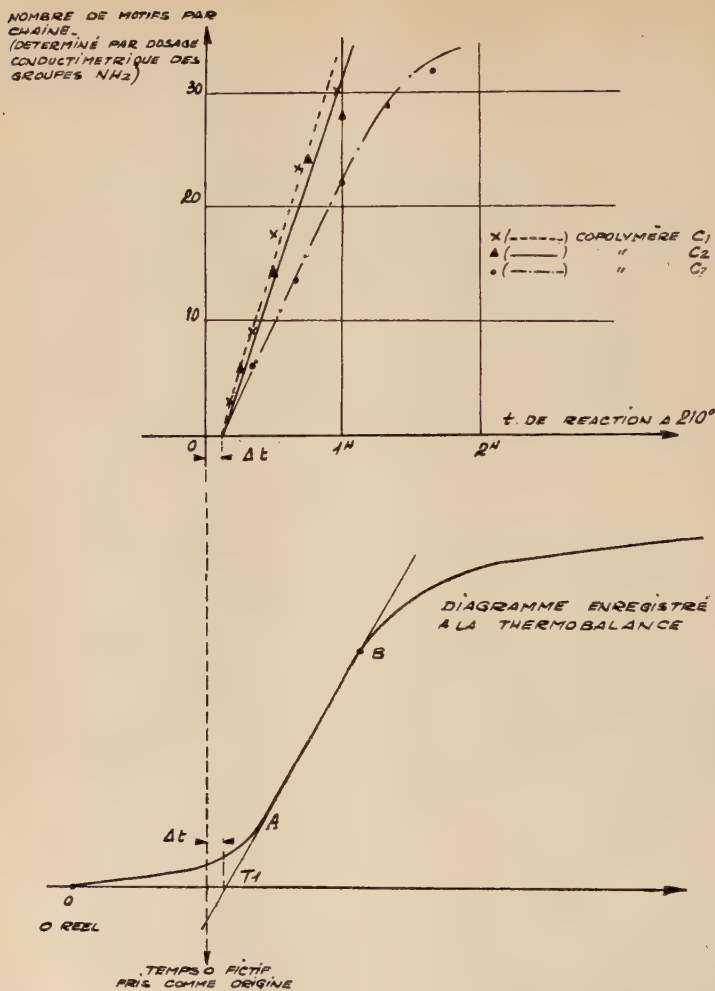


Fig. 16.

de Van't Hoff relie la pression osmotique π d'une solution idéale diluée de concentration c à la masse moléculaire par la formule :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M},$$

où R est la constante des gaz et T la température absolue.

Cette loi est valable pour des solutions diluées de petites molécules,

mais de nombreuses expériences ont montré que pour des solutions diluées de macromolécules, le rapport $\frac{\pi}{c}$ varie avec la concentration.

Flory et Huggins (45) ont calculé la relation théorique reliant la pression osmotique et la concentration de solution diluée de polymère :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc + Cc^2 + \dots,$$

pour des solutions diluées le terme en C est négligeable et la relation est linéaire :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc.$$

La constante B dépend de la masse moléculaire du solvant, des densités du solvant et du soluté, de la température et de la qualité du solvant.

L'expression $\frac{\pi}{c}$ porte le nom de pression osmotique réduite, son extrapolation à concentration nulle permet de calculer aisément la masse macromoléculaire :

$$M = RT \frac{c}{\pi}.$$

Appareillage. — Nous avons utilisé un osmomètre à deux cellules en verre réalisé par Clément (46), (47). Le remplissage demande environ 10 minutes, le métacrésol sert de solvant.

Membranes. — Elles ont été préparées suivant le mode opératoire décrit par Aelion (1), le collodion utilisé à la composition suivante :

— éther	200 g
— alcool à 95°	100 g
— nitrocellulose (12 p. 100 N).	21 g

La solution est dégazée dans un bac suffisamment élevé, on y plonge une plaque de verre que l'on retire lentement et laisse égoutter en atmosphère d'éther, les deux membranes obtenues se décollent par immersion de la plaque dans l'eau, elles sont successivement lavées dans des solutions d'alcool, puis d'alcool et de métacrésol et abandonnées dans du métacrésol pur où elles peuvent être conservées.

L'osmomètre rempli est placé dans un thermostat dont la température reste constante ($T : 30.12 \pm 0.02$), l'équilibre s'établit entre 4 et 6 jours.

Résultats expérimentaux. — Dans le tableau suivant (XIII) nous donnons la perte d'eau par gramme de copolymère déduite de la disparition des groupements $-NH_2$ (colonne 3), le nombre d'unités d'undécanamide par chaîne, déduit de cette même mesure (colonne 1), et par suite le nombre d'hydroxyles existant sur une même chaîne

TABLEAU XIII

Echantillon C ₃			Température de polycondensation 210°						Indice de réseau
Temps de polycondensation	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40 min	14,25	1,39	82,6	82,6 ± 0,2	—	—	—	—	—
60 »	21,20	2,06	84,7	85,0 ± 0,2	—	—	—	—	—
1 h 22 min	28,4	2,57	85,7	87,2 ± 0,2	0,3 ± 0,2	3,4 p. 100	0,07 ± 0,05	—	—
1 h 40 »	32,2	3,17	86,1	88,25 ± 0,2	1,5 ± 0,2	17,4 »	0,44 ± 0,07	—	—
1 h 50 »	33,0	3,21	86,7	88,90 ± 0,2	2,15 ± 0,2	24,6 »	0,78 ± 0,08	27 000	0,78
					2,7 ± 0,2	31,5 »	1,01 ± 0,08	40 000	0,85
Echantillon C ₂									
30 min	14,45	2,02	82,5	83,50 ± 0,2	1,00 ± 0,2	8,1 p. 100	0,16 ± 0,02	—	—
45 »	24,31	3,39	84,99	87,19 ± 0,2	2,20 ± 0,2	17,8 »	0,60 ± 0,03	31 000	0,85
60 »	27,91	3,90	85,46	88,67 ± 0,2	3,21 ± 0,2	25,92 »	1,01 ± 0,04	42 000	0,88
Echantillon C ₁									
30 min	17,43	4,35	82,77	82,88 ± 0,1	0,10 ± 0,2	0,45 p. 100	0,02	—	—
40 »	23,47	5,86	84,06	86,78	2,7 ± 0,2	11,70 »	0,69 ± 0,02	34 000	0,87
57 »	39,62	7,64	84,94	90,19	5,25 ± 0,2	22,70 »	1,73 ± 0,03	43 500	0,87
90 » (1)	55,20	13,78	86,21	94,10	7,9 ± 0,2	34,1 »	4,7 ± 0,05	—	—

(1) Pour cet échantillon nous avons déterminé les groupes — NH₂ par dosage conductimétrique sur un produit gélifié.

(colonne 2), la perte d'eau mesurée à la thermo-balance pour 1 g de produit (colonne 4), la perte d'eau provenant de la réaction des oxhydriles (colonne 5) qui nous donne le pourcentage des groupes — OH ayant réagi (colonne 6), enfin le nombre de groupements — OH disparus par chaîne (colonne 7), c'est-à-dire le nombre de ponts par chaîne en admettant que les hydroxyles des diverses chaînes réagissent de façon statistique. Dans la 8^e colonne, se trouvent les masses moléculaires moyennes obtenues par les mesures de pressions osmotiques. Du nombre de motifs d'undécanamide par chaîne et de cette masse moléculaire moyenne, nous avons déduit le nombre de chaînes n reliées entre elles dans une même molécule, ce qui nous a permis d'obtenir par cette seconde méthode le nombre de ponts existant par chaîne $\frac{n-1}{n}$ (colonne 9).

Si l'existence d'un pont par chaîne conduit déjà à une macromolécule unique, la présence de liaisons supplémentaires crée une structure réticulaire tridimensionnelle, nous avons retrouvé effectivement, dans les trois cas, quelques minutes avant le point de gel un nombre de ponts par chaîne voisin de 1 ($1,01 \pm 0,08$; $1,01 \pm 0,04$; $1,73 \pm 0,03$) il est d'ailleurs fort probable qu'il existe déjà dans des molécules de poids moléculaire relativement peu élevé, des chaînes reliées entre elles par plusieurs ponts, en particulier dans le cas où le polymère est relativement riche en groupements hydroxyles, c'est en particulier le cas de l'échantillon C₁.

Pour les trois copolymères étudiés, les liaisons entre les chaînes se manifestent environ 30 à 40 minutes avant la gélification du produit. Il semble, de plus, que le relèvement de la courbe de viscosité (fig. 25) n'apparaît que lorsque le pourcentage de ponts par chaîne atteint 0,5, c'est-à-dire lorsque les molécules s'unissent deux à deux; c'est effectivement à partir de ce temps que la taille des molécules devient considérable.

Le pourcentage de ponts existant par chaîne, déterminé par pression osmotique, ne coïncide que très rarement avec les résultats donnés par mesure de la perte d'eau. Il faut vraisemblablement en chercher la raison dans un développement des molécules qui ne se réalise pas de façon statistique, il est probable qu'initialement une ou plusieurs molécules grandissent plus rapidement que d'autres et de ce fait possèdent plus de groupements — OH : leur accroissement s'en trouve accéléré. Ainsi à côté de molécules, de poids moléculaire élevé, existent des molécules de taille relativement faible, susceptibles de diffuser à travers la membrane, cette hétérogénéité du milieu fausse la mesure de la masse moléculaire moyenne effectuée par pression osmotique.

Notons enfin que la perte d'eau limite enregistrée dans tous les cas à la thermo-balance correspond bien comme pour l'amino-11 hydroxy-10

undécanoïque à une disparition totale des oxhydriles sous forme d'eau par réaction avec un hydrogène.

La réaction des liaisons inter-chaînes est une réaction d'équilibre.

— La formation du polyundécanamide (47) est une réaction d'équilibre; lorsque la polycondensation est effectuée en tube scellé \bar{D}_p atteint rapidement (en moins de 1 heure), une valeur limite égale à 29 au lieu de 136, lorsque l'eau de réaction peut s'éliminer. Nous avons effectué une polycondensation en tube scellé sur le copolymère C_1 ; en admettant, ce qui est très probable, que pour C_1 comme pour l'amino-11 undécanamide, le nombre de motifs par chaîne atteint au plus 29; avec des chaînes de cette dimension l'insolubilité apparaît en moins de 1 heure (tableau XIII), or, après 5 heures de réaction en tube scellé, le produit restait soluble dans le métacrésol.

Un essai analogue effectué sur l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque a reporté le temps de gélification de 30 minutes à 1,30 h.

Il faut admettre que, comme les réactions d'amidification, la réaction entre l'hydroxyle et l'hydrogène de l'azote donne lieu à un équilibre.

CHAPITRE IV

Propriétés du polyhydroxy-10 undécanamide.

Le polyhydroxy-10 undécanamide possède les caractères fondamentaux des polyamides : solubilité, résistance chimique, propriétés mécaniques, modifiés cependant par la possibilité de liaisons entre les chaînes linéaires.

A. Propriétés mécaniques des fibres. — 1° OBTENTION DES FILS. — Le temps extrêmement court qui précède la réticulation des produits ne permet pas aux chaînes linéaires d'atteindre un développement suffisant pour envisager le filage du polyhydroxy-10 undécanamide pur. Seuls les copolymères avec l'amino-11 undécanoïque à des taux de monomère hydroxylé inférieurs à 15 p. 100 fournissent des fils par extrusion sous pression d'azote du polymère fondu à travers le trou d'une filière de 1 mm de diamètre; le fil conduit par un guide-fil après refroidissement dans l'eau se bobine sous tension. La filière se fixe dans un bloc de laiton chauffé électriquement qui maintient une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère à $\pm 1^\circ$.

Le filage doit s'effectuer en un temps très court, en particulier pour

les échantillons riches en monomère hydroxylé, afin d'éviter un début de réticulation à l'intérieur même de la filière qui entraînerait une hétérogénéité du fil sur sa longueur. Dans tous les cas, la masse de polymère filé ne dépassant pas 5 g nécessitait un temps de filage de quelques minutes.

Nous avons obtenu des fils à partir de copolycondensats à diverses teneurs en amino-11 hydroxy-10 undécanoïque (A, B, C, D, E) et pour un même copolymère après des temps de polycondensation différents (E, F, G).

TABLEAU XIV

Fil	p. 100 en amino-11 hydroxy-10 undécanoïque	Temps de polycondensation avant filage
A	15 p. 100	45 minutes
B	8 »	80 »
C	4 »	105 »
D	1 »	135 »
E	0,5 »	80 »
F	0,5 »	120 »
G	0,5 »	150 »

Les temps de réaction des échantillons A, B, C, D, G sont les temps maxima pour lesquels une gélification ultérieure dans la filière au moment du filage n'est pas à craindre.

2° TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Nous avons étudié les propriétés de ces fibres à l'aide d'une micromachine mise au point par P. Chevenard et G. Champetier (50). Nous rappelons brièvement les principaux résultats qui feront l'objet d'une étude détaillée dans une prochaine publication.

a) *Allongement sous l'action d'une force continue.* — Les qualités mécaniques passent par un minimum lorsque les liaisons interchaînes devenant assez peu nombreuses le poids moléculaire reste cependant faible au moment du filage : c'est le cas d'un copolycondensat à 8 p. 100 de dérivé hydroxylé.

L'influence du temps de réaction, c'est-à-dire de la dimension des molécules de polyamides sur la qualité des fils est mise par ailleurs en évidence sur un même copolymère filé après des temps de réactions croissants (échantillons E, F, G).

TABLEAU XV

Echantillon	\varnothing du fil en η	Résistance à la rupture en kg/mm^2	Taux d'allongement
A { 1 2	87 81	31 29	300 p. 100 300 »
B { 1 2	133 81	19 20	200 » 200 »
C { 1 2	94 93	31 31	500 » 500 »
D { 1 2	90 106	40 36	500 » 500 »
G { 1 2	107 115	42 43	600 » 600 »
Rilsan		30 à 45 kg/mm^2	
E { 1 2	115,5 115,5	35 30,5	
F { 1 2	106,5 115,5	36 32	600 » 600 »
G { 1 2	107 115	42 43	600 » 600 »

b) *Diagramme de grands cycles*. — Il confirme les propriétés particulières du copolycondensat à 8 p. 100 déjà notées précédemment. Ces diagrammes nous ont permis de calculer le coefficient de travail élastique pour les divers fils.

Echantillon	A	B	C	D	G
Coefficient de travail élastique Ct . .	72,5 p. 100	80 p. 100	63,5 p. 100	60 p. 100	68 p. 100

c) *Diagramme des petits cycles fixés* (48-50). — La courbe de première traction de tous nos échantillons est une droite dont la pente ne varie pas avec le pourcentage d'hydroxyles dans la chaîne. En effet, les liaisons supplémentaires apportées par les hydroxyles sont vraisemblablement plus des liaisons valencielles de pontage que des liaisons hydrogène (les groupes — OH étant trop éloignés les uns des autres), liaisons qui ne sont pas détruites au cours de la première traction.

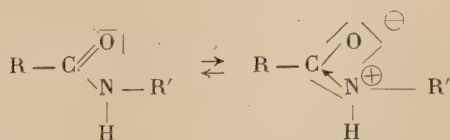
3° INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT. — Si le vieillissement améliore notablement les propriétés mécaniques d'un fil peu polycondensé, son effet est moins favorable pour un fil dont les chaînes polyamidiques ont un degré de polycondensation plus élevé ; l'abaissement de la résistance à la rupture traduit dans ce cas vraisemblablement une altération du fil.

Par contre, sur un fil non étiré, la formation désordonnée de ponts entre les chaînes empêche une orientation ultérieure de ces dernières et, par suite, limite l'apparition de liaisons hydrogène interchaînes entre les groupements polaires amides ; l'abaissement considérable de la résistance à la rupture marque l'influence primordiale de ces liaisons hydrogène sur les qualités mécaniques des nylons.

B. *Solubilité*. — Le polyhydroxy-10 undécanamide est soluble dans les solvants des polyamides non hydroxylés, c'est-à-dire dans les solvants polaires parmi lesquels les meilleurs sont : les phénols, les halo-hydrines et les acides forts, bien que, pour ces derniers, la mise en solution s'accompagne ordinairement d'une réaction chimique. Les dérivés N-pipérazine et N-méthyl possèdent des caractères de solubilité plus accentués.

C. *Contribution des rayons X à l'étude de la structure du polyhydroxy-10 undécanamide*. — 1° RÉSULTATS GÉNÉRAUX RELATIFS AUX NYLONS. — Par refroidissement les polyamides donnent naissance au sein de la matière et de place en place à des zones cristallisées où les chaînes sont orientées les unes par rapport aux autres à l'intérieur de cristallites, visibles par examen au microscope polarisant, et dont la longueur moyenne est en général de l'ordre de 75 Å (49). Cette structure microcristalline est mise en évidence par les diagrammes de diffraction de rayons X (anneaux Debye) ; en orientant ces cristallites par étirement d'un fil ou d'un film, on obtient un diagramme de fibre.

Les groupements polaires —CO—NH— répartis à l'intérieur des chaînes devraient se situer dans leur plan ; mais un phénomène de mésomérie intervient (51) :



Les charges électro-positives et électro-négatives ne coïncident plus, l'ensemble se comporte comme un doublet. La stabilité du système électrostatique créé par ces dipôles est conditionnée par un minimum

de l'énergie électrostatique mise en jeu ⁽¹⁾. Bunn (14), Broser, Kruger, Goldstein (51), Ecochard (49), ont calculé de cette façon les angles des dipôles avec les chaînes de polyamides d'une part, avec les plans de

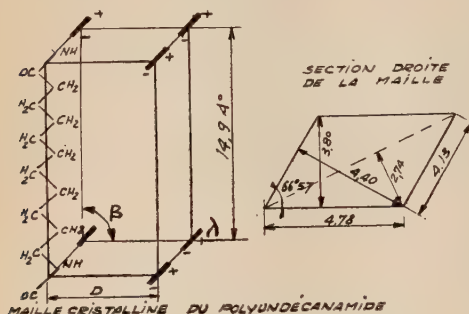


Fig. 17.

fraction de rayons X du polyundécanamide on peut aisément déterminer sa maille (fig. 17). La distance réticulaire des plans contenant les chaînes est de 3,80 Å, celle des plans contenant les dipôles de 4,40 Å, la longueur des chaînes de 14,9 Å (1).

2° DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE RAYONS X DU POLYHYDROXY-10 UNDÉCANAMIDE. — L'impossibilité par polycondensation de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque pur d'obtenir des fils et, par suite, des diagrammes de fibres, ne nous a pas permis de déterminer la structure du polyhydroxy-10 undécanamide. Cependant le diagramme de poudre obtenu à partir du polymère pur, bien que ce dernier présente un état peu cristallin, fournit quelques indications quant à l'évolution de la structure en cours de polycondensation.

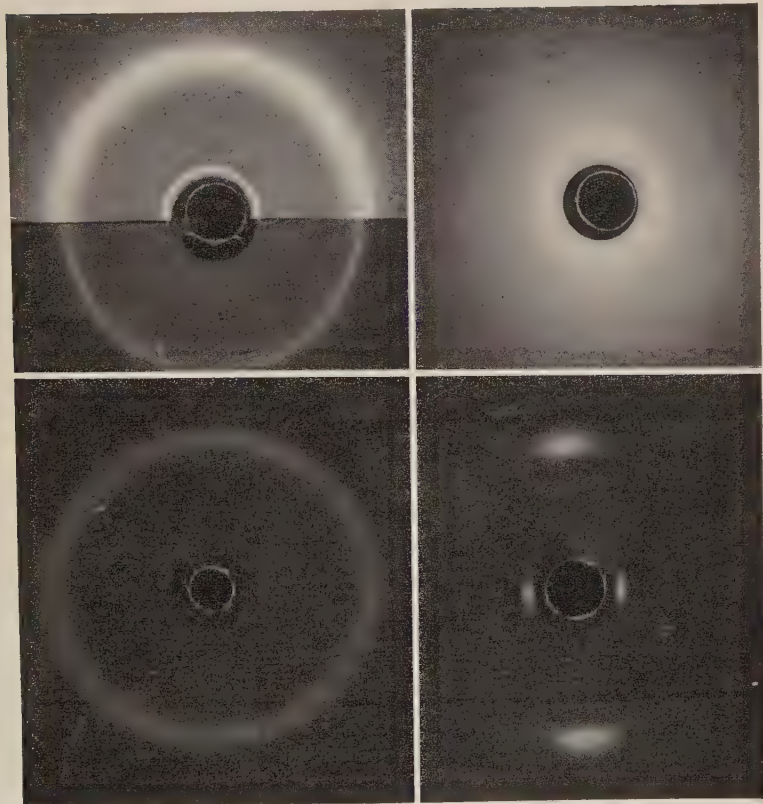
Les diagrammes ont été enregistrés sur films circulaires en utilisant un faisceau de rayons X, fourni par une anti-cathode de cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 1537 \text{ Å}$ ($K\alpha$), la radiation $K\beta$ étant filtrée sur nickel.

Les résultats obtenus à partir de polymères plus ou moins polycondensés sont consignés dans le tableau XVI.

(1) W_0 l'énergie des dipôles dans le plan des chaînes est donnée par la formule $W_0 = -\frac{h^2}{D^3} [2 \sin^2 (\beta + \lambda) - \cos^2 (\beta + \lambda)] \sin^2$, h moment du dipôle, λ angle du dipôle avec l'axe des fibres, β angle de la maille cristalline, D distance entre chaînes.

1-2

3



4

5

Fig. 19.

POLYHYDROXY-10 UNDÉCANAMIDE.

Diagramme 1 et 2 : enregistré par moitié sur le même film.
Diagramme 3 : polymère gonflé à l'acide formique.

COPOLYCONDENSATS D'AMINO-11 HYDROXY-10 UNDÉCANOÏQUE 0,5 P. 100
ET D'AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE 99,5 P. 100.

Diagramme 4 : fil non étiré.
Diagramme 5 : étiré.

L'anneau correspondant aux distances réticulaires 4,15-4,20 Å, bien que relativement flou sur de nombreux clichés ne correspond qu'à un seul anneau dont le diamètre est le diamètre médian de l'anneau

TABLEAU XVI

Temps de polycondensation des produits exposés	Nature des anneaux	θ en degrés	Distances réticulaires
15 minutes non gélifié (1)	Extrêmement faible et flou	18°40'	2,40 Å
	» »	19°30'	2,30 Å
	Net, large	10°40'	4,15 Å
	Net	3°15'	13,70 Å
50 minutes gélifié (2)	Extrêmement faible et flou	18°40'	2,40 Å
	» »	19°30'	2,30 Å
	Net, large	10°25'	4,25 Å
	Net	3°15'	13,70 Å
3 heures gélifié (3)	Les anneaux de distances réticulaires 2,40 et 2,30 Å sont pratiquement invisibles		
	Fort, assez flou	10°20'	4,30 Å
	Faible, flou	3,15'	13,70 Å

comme le révèlent les clichés sous-exposés; contrairement au polyundécanamide qui présente deux anneaux dans cette région. En admettant que la structure du polyhydroxy-10 undécanoïque soit voisine de celle du rilsan; il est vraisemblable que cette distance réticulaire est celle des plans de la maille élémentaire. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par le cliché d'un polymère gonflé à l'acide formique dans lequel cet anneau a complètement disparu (fig. 19-3) par suite de l'écartement des chaînes consécutif au gonflement.

Or, au cours de la polycondensation cette distance réticulaire varie légèrement, pour préciser la diminution du diamètre de l'anneau et éliminer les erreurs dues à la position relative des échantillons et du film, nous avons enregistré, par moitié sur un même cliché, les diagrammes (1) et (2) (fig. 19), en utilisant dans chaque cas, un cache en plomb, comme l'indique la figure 18.

Par analogie avec le polyundécanamide, il est probable que cette distance réticulaire soit celle des plans contenant les doublets, la formation de ponts entre les chaînes au cours de la polycondensation, en

éliminant les hydrogènes de l'azote, perturbe vraisemblablement le système électrostatique des doublets en entraînant un élargissement de la distance réticulaire de leur plan.

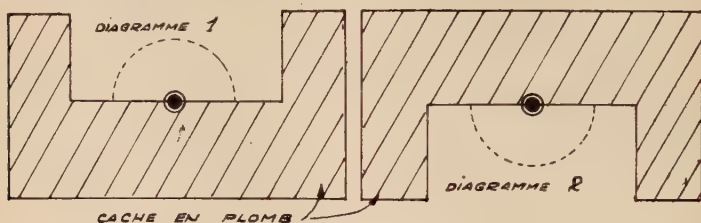





Fig. 18.

L'anneau central est lié à l'identité des motifs le long de l'axe de fibre. La période théorique peut être calculée à partir des données du tableau XVII. C'est la projection de la ligne brisée constituant le motif structural sur l'axe des fibres; elle a pour valeur 14,9 Å.

TABLEAU XVII

Nature de la liaison	Distance en Å	Origine de la donnée
$\text{C} - \text{C}$ $\text{O} = \text{C} - \text{N}$ $-\text{CH}_2 - \text{N}$	1,54 1,37 1,46	Ethane Urée Triméthylamine
Nature de l'angle	Valeur en °	Origine de la donnée
	109,5	Méthane
	110	Urée
	110	Triméthylamine

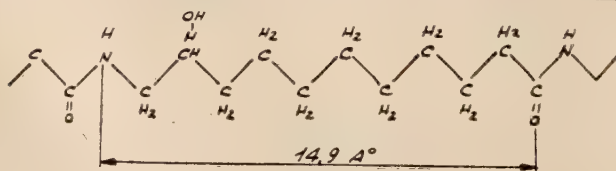


Fig. 20.

La distance expérimentale mesurée a pour valeur 13,70 Å, soit une erreur de 8 p. 100 habituelle pour le nylon du fait d'une extension moins complète et moins régulière que ne le prévoit le schéma théorique, en particulier, pour des cristallites non étirés.

3° DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE RAYONS X OBTENUS A PARTIR DES FILS DES COPOLYCONDENSATS D'AMINO-11 HYDROXY-10 UNDÉCANOÏQUE ET D'AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE. — Les fils obtenus à partir de produits à faible teneur en amino-hydroxy-undécanoïque (0,5 et 1 p. 100) présentent après étirement, comme le polyundécanamide une orientation de leurs cristallites suivant l'axe des fibres qui se traduit sur le diagramme de rayons X par la présence de taches se substituant aux anneaux (fig. 19-4-5).

La cristallinité est nettement améliorée par un vieillissement dont la durée a d'ailleurs assez peu d'influence (les spots équatoriaux se dédoublent après ce traitement).

Il n'en est pas de même des fibres plus riches en hydroxyles (15 p. 100) où même, après étirement, les anneaux de diffraction subsistent. Il est vraisemblable que les liaisons interchaines prennent naissance non seulement à l'intérieur des cristallites mais aussi entre ces cristallites empêchant ainsi leur orientation.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but la préparation d'un polyamide possédant des hydroxyles libres aptes à fournir un réseau tridimensionnel. Nous avons pu le réaliser en préparant et polycondensant l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

1° *Le monomère* a été préparé par l'intermédiaire de dérivés hypo-halogénés de l'acide undécyénique.

L'étude des spectres infra-rouges, l'extrême réactivité du brome du bromo-hydroxy-undécanoïque nous ont montré que la double liaison fixait l'halogène de l'halohydrine en ω et l'hydroxyle en $\omega - 1$, suivant la règle de Markownikoff. L'action des hydracides sur l'époxy-10-11 undécanoïque conduit aux mêmes composés et non à l'isomère de position.

La cinétique d'amination du bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque, l'étude infra-rouge de l'amino-acide obtenu, la polycondensation et le point de fusion du polymère correspondant prouvent que l'ammoniaque se substitue à l'halogène de l'halohydrine sans transposition avec l'hydroxyle comme c'est le cas dans quelques réactions de ce type. L'amination directe de l'époxy-10-11 undécanoïque, où l'ouverture du cycle époxyde s'effectue suivant la règle de Winstein et qui fournit également l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque confirma nos résultats.

2° *La polycondensation* de l'amino-11 hydroxy-10 undécanoïque et de ses dérivés N-substitués donne lieu tout d'abord à une réaction de polyamidification; en suivant la perte d'eau en cours d'expérience nous avons pu mettre en évidence deux types de réactions secondaires dues aux hydroxyles : lorsque l'amide est tertiaire, deux hydroxyles réagissent entre eux pour former un pont éther; au contraire, lorsque l'amide est secondaire, un groupe hydroxyle réagit sur l'hydrogène de l'azote pour former des liaisons covalentes C—N entre les chaînes; il est d'ailleurs possible de suivre sur les diagrammes de rayons X du polyhydroxy-10 undécanamide, les perturbations apportées vraisemblablement aux groupes polaires — CONH, dont l'hydrogène réagit au cours de la réticulation.

3° *En suivant la cinétique* de ces réactions de liaisons inter-chaînes, nous avons pu vérifier que l'insolubilité du polymère apparaît lorsque le nombre de ponts par chaîne est voisin de l'unité.

4° *Avant la réticulation*, l'influence des hydroxyles est extrêmement faible; le point de fusion du polyhydroxy-10 undécanamide est voisin de celui de polyundécanamide; la variation du module d'Young au cours de la première traction d'un fil riche en polymère hydroxylé est identique à celle d'un fil de nylon 6/6 et différente de celle du polyhexaméthylène α - α' -dihydroxy-adipamide. Ces faits prouvent que l'indice de liaison hydrogène est peu modifié par la présence de ces hydroxyles, vraisemblablement trop éloignés les uns des autres contrairement à ceux du polyhexaméthylène α - α' -dihydroxy-adipamide.

5° *Enfin, la possibilité* d'obtenir rapidement un gel confère à ce monomère les propriétés générales des thermodurcissables; en particulier s'il est présent en faible quantité dans un fil de polyamide il est possible par traitement thermique d'obtenir une structure réticulée à l'intérieur même du fil et d'améliorer par là ses qualités mécaniques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. AELION. — *Thèse Ann. de Chim.*, 1948, **3**, 5-61.
- (2) J. SMITH. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1575.
- (3) H. HIBBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2240.
- (4) POULTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1186.
- (5) BAUER. — *J. prakt. Chem.*, 1931, **130**, 35-44.
- (6) MARKOWNIKOFF. — *Lieb. Annal.*, 1870, **153**, 251.
MICHAEL. — *Ber. Chem. Gesells.*, 1906, **39**, 2157; *J. prakt. Chem.*, 1901, **64**, 102; 1899, **60**, 452.
- (7) HENRY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1874, **79**, 1203-1258.
- (8) KHARASCH. — *Nature*, 1933, **132**, 447.
- (9) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 1105.

- (10) G. CHAMPETIER et J. DESPAS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 428.
- (11) CH. C. PRICE. — *Reactions at carbon-carbon double bonds*, 1946.
- (12) P. CHUIT et F. BOELSING. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, 1091.
WALKER et LUMSDEN. — *J. Chem. Soc.*, 1901, 1192.
- (13) Sir Robert ROBINSON. — *An outline of an electrochemical theory of the course of organic reactions*, 1932.
- (14) C. W. BUNN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1942, A **180**, 67; 1947, A **189**, 39; *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 482.
- (15) *Organic Reactions*, **5**, 424.
- (16) WINSTEIN, JACOBS et HENDERSON. — *J. Org. Chem.*, 1946, **21**, 11, 150, 157.
- (17) KRASSOUSKI. — *J. Ch. Ukr.*, 1925, **1**, 398; 1930, **5**, 349.
- (18) WALTI. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2728.
- (19) BRAUN. — *Ber. Chem. Gesells.*, 1923, **56**, 2723.
- (20) EMERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 516.
- (21) LUTZ, BARLEY et CLARK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1825.
- (22) G. CHAMPETIER, J. DESPAS et J. KHALADJI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 427.
- (23) G. CHAMPETIER. — *Traité de Chimie organique de V. GRIGNARD*, **22**, 561-569.
- (24) W. H. STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 45; 1944, **12**, 125.
P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877; *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 521; **12**, 417.
- (25) W. HAWORTH, HEAT et WIGGINS. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 155.
- (26) HILL et WALKER. — *J. of Polymer. Science*, 1948, **3**, 628.
- (27) B. P. 544-649.
- (28) R. AELION et G. CHAMPETIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 529.
- (29) G. CHAMPETIER et G. BEAUVALET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 636.
- (30) W. BROSER. — *Makromol. Chem.*, 1948, **2**, 248, 266.
- (31) G. N. CHELNOKOVA. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1949, **64**, 353.
- (32) J. E. WALTZ. — *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448, 450.
- (33) KORSHAK et RAFIKOV. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1947, **56**, 597.
- (34) STAUDINGER. — *J. prakt. Chem.*, 1941, **157**, 283-337.
- (35) U. S. Patent 2 393 972.
- (36) R. HILL. — *Fibre from synthetic polymers*, 143.
- (37) R. AELION et G. CHAMPETIER. — *C. R.*, 1947, **224**, 346-348.
- (38) BAKER et FULLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1120.
- (39) B. S. BIGGS, C. J. FROSH et R. H. ERIKSON. — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1016.
- (40) E. L. WITTBECKER, HOUTZ et WATKINS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 875.
- (41) J. Ph. PIED (à paraître).
- (42) STAUDINGER. — *Hochmolekulare Substanzen*, 1930.
- (43) KRAEMER. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 415.
DEBYE. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 636.
MARTIN et BATTISTA. — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **16**, 351.
M. L. HUGGINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
R. M. FUOSS et D. J. MEAD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 277.
- (44) K. G. ASHAR et G. CHAMPETIER. — *C. R.*, 1952, **234**, 1555, 1557.
- (45) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 660; 1942, **10**, 51.

- M. L. HUGGINS. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 440; *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 216.
- (46) P. CLÉMENT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, **16**, 781-782.
- (47) R. VERGOZ. — *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 12, 101.
- (48) G. BEAUVALET. — *Ann. de Chim.*, 1950, **5**, 313.
- (49) F. ÉCOCHARD. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 113-126.
- (50) P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER. — *C. R.*, 1946, **222**, 954; *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.
- (51) BROSER, GOLDSTEIN et KRUGER. — *Koll. Z.*, 1943, **105**, 131.
- (52) COLLECTED PAPERS OF W. H. CAROTHERS. — *High polymers*, vol. **1**.
- (53) G. CHAMPETIER et R. AELION. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.
-

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE POLYAMIDES SULFURÉS (*)

Par JEAN KHALADJI

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PRÉPARATION DES MONOMÈRES

1° Préparation du β -aminoéthanthiol et du $\beta\beta'$ -diaminodiéthyldisulfure.

- a) Acide β -aminoéthylsulfonique.
- b) Éthylène-imine.
- c) Aminoéthanthiol.
- d) $\beta\beta'$ -diaminodiéthyldisulfure.

2° Préparation des aminoacides sulfurés.

STRUCTURE DES MONOMÈRES.

- A. — Étude spectrographique dans l'infrarouge.
- B. — Étude spectrographique dans l'ultraviolet.

PRÉPARATION DES POLYAMIDES SULFURÉS.

1° Étude théorique des réactions de polycondensation.

- A. — Réactions de polycondensation.
- B. — Degré de polymérisation.

2° Polycondensation des aminoacides sulfurés.

- A. — Polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-10 décanoïque.
- B. — Polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 18 décembre 1955 devant la commission d'examen.

- a) Masse moléculaire et viscosité intrinsèque.
- b) Mesure des viscosités de solution.
- c) Cinétique de la réaction.
 - α) Polycondensation à 188° C.
 - β) Polycondensation à 200° C.
 - γ) Influence de la température de polycondensation.

C. — Polycondensation du bis [N(β -éthylthio) ω -amino-undécanoïque].

- a) Polycondensation.
- b) Copolycondensation du bis [N(β -éthylthio) ω -amino-undécanoïque] avec l'amino-11 undécanoïque.
 - α) Aptitude au filage.
 - β) Mesure de la viscosité en solution.

I. — Influence de la composition.

II. — Influence du temps de copolycondensation.

- γ) Masse moléculaire et structure du copolycondensat à 1 p. 100.

D. — Polycondensation du sébacate de β - β' -diéthyl-disulfure-diammonium.

- a) Étude qualitative de la polycondensation.
- b) Étude qualitative de la copolycondensation des sébacates d'hexaméthylène-diammonium et de β - β' -diéthyl-disulfure diammonium.

PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DES POLYAMIDES SULFURÉS.

1° Propriétés physiques.

A. — Fusion.

B. — Solubilité.

2° Propriétés mécaniques des fibres.

3° Structure cristalline.

Diffraction des rayons X.

- a) Poly-(β -éthylthio-10) décanamide.
- b) Poly-(β -éthylthio-11) undécanamide.
- c) Copolycondensats d'amino-11 undécanoïque et de bis [N(β -éthylthio) ω -amino-undécanoïque].

4° Propriétés chimiques.

A. — Stabilité à la chaleur.

B. — Hydrolyse.

C. — Oxydo-réduction.

Oxydo-réduction des fibres de polyamides à liaisons disulfures.

- a) Étude des diagrammes de traction.
- b) Diffraction des rayons X.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Les études concernant les polyamides sont nombreuses en raison des propriétés remarquables de ces hauts polymères. Les travaux de Carothers (1) et de ses collaborateurs, qui furent à l'origine de ces recherches, constituent un ensemble exceptionnel, où sont étudiés les propriétés physiques et la structure, ainsi que les domaines possibles d'utilisation de ces composés, plus particulièrement de ceux obtenus par polycondensation de sels de diacides et de diamines, ou d' ω -aminoacides.

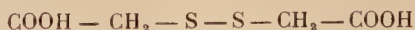
Plus récemment Aelion (2) parvint, en polycondensant l'amino-11 undécanoïque, à préparer un polyamide dont la structure et les propriétés mécaniques sont voisines de celles du « Nylon 6/6 ». Beauvallet (3) et Despas (4) ont obtenu, à partir de sels de diacides hydroxylés ou à partir d'aminoacides hydroxylés, des polyamides contenant des ponts esters ou éther-oxydes ayant une structure tridimensionnelle.

Par contre, peu de travaux se rapportent à la préparation de polyamides sulfurés.

Cependant, de nombreux composés naturels tels que les cheveux, la laine, les plumes, contiennent des kératines qui se distinguent des autres scléroprotéines, par la présence d'une forte quantité de soufre dans leurs macromolécules. Ce soufre, présent à l'état de ponts disulfures entre les chaînes polypeptidiques, confère aux fibres des propriétés mécaniques particulières. Schöberl (5) a pu réaliser la synthèse d'aminoacides sulfurés en fixant la cystéine sur des composés éthyléniques. Par ailleurs, Izard et Morgan (6) ont introduit des ponts disulfures dans l'alcool polyvinylique et dans les esters celluloseux après avoir fixé des groupements chloracétyles qu'ils font ensuite réagir avec le thiosulfate de sodium.

Enfin, un brevet de la Société Du Pont de Nemours (7) signale la

polycondensation de sels d'hexaméthylène diamine et des acides dithiodiglycoliques :



et thiodibutanedioïque :



Dans ce travail, nous avons essayé de reproduire par synthèse une fibre polyamidique possédant de tels ponts disulfures entre les chaînes macromoléculaires. Au cours de ces recherches, en étudiant les réactions entre l'aminoéthanethiol et les ω -aminoacides, nous avons été conduits à préparer d'autres polyamides sulfurés possédant un seul atome de soufre par motif monomère, situé dans la chaîne macromoléculaire elle-même.

Dans une première partie, nous étudierons la préparation et la purification de quelques aminoacides sulfurés.

Dans une seconde partie, la structure de ces produits monomères, en particulier la position du soufre dans la molécule sera déterminée à l'aide des spectres d'absorption dans l'infrarouge et dans l'ultraviolet.

Dans une troisième partie, nous étudierons les réactions de polycondensation des aminoacides que nous avons préparés.

Enfin, les propriétés physiques, mécaniques et chimiques et la structure des polymères obtenus, surtout à l'état de fibres, seront étudiées dans un dernier chapitre.

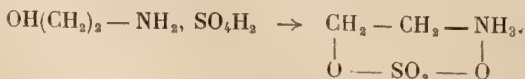
Préparation des monomères.

Les aminoacides utilisés ont été préparés à partir des bromo-11 undécanoïque et bromo-10 décanoïque et de l'amino-éthane-thiol, obtenu lui-même à partir de la monoéthanolamine.

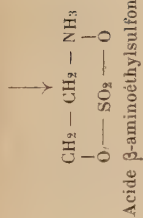
Un autre monomère utilisé a été le sel du diamino-diéthyl-disulfure et de l'acide sébacique.

L'ensemble de ces préparations peut être résumé dans le schéma ci-contre :

1° Préparation du β -aminoéthanethiol et du $\beta\beta'$ -diaminodiéthyl-disulfure. — Ces amines sulfurées sont obtenues à partir de la monoéthanolamine. Le procédé consiste d'abord à préparer l'acide β -aminoéthyl-sulfonique par déshydratation thermique du sulfate de monoéthanolamine :



CH₂—CH₂—CH₂—OH
Monoethanolamine



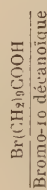
Ethylèneimine



Aminoéthanethiol



β - β' -diaminodithiyl disulfure



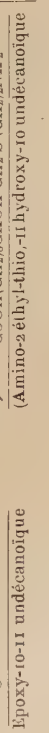
Bromo-10 décanoïque



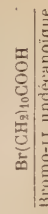
Bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque



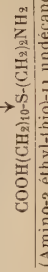
Epoxy-10-11 undécanoïque



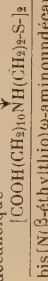
(Amino-2 éthyl-thio-10 hydroxy-10 undécanoïque)



Bromo-11 undécanoïque



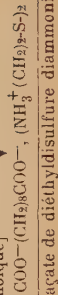
(Amino-2 éthyl-thio-11 undécanoïque)



bis [N(β-éthylthio) α-aminoundécanoïque]

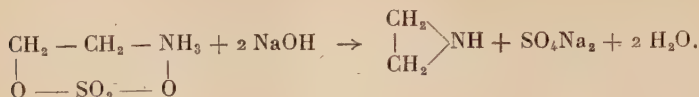


Acide sébacique

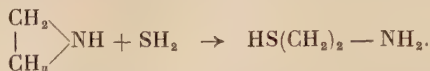


Sébacate de diéthylsulfure diammonium

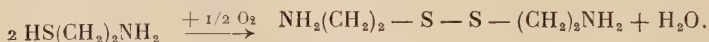
Ce produit, traité par une lessive de soude chaude, donne l'éthylène-imine qui est séparée par distillation (8) :



L'éthylène-imine réagissant avec un excès d'hydrogène sulfuré fixe une molécule de SH_2 pour former le β -aminoéthanethiol (9), (10) :



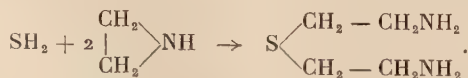
Enfin, le β -aminoéthanethiol peut être oxydé en $\beta\beta'$ -diaminodithyldisulfure, par l'eau oxygénée. Le potentiel correspondant à la fin de la réaction est de 0,25 V (11) :



a) ACIDE β -AMINOÉTHYLSULFONIQUE. — La formation du sulfate de monoéthanolamine étant très exothermique, des précautions doivent être prises pour éviter les projections. De même, la déshydratation thermique de ce sulfate doit être conduite avec prudence, surtout en fin de réaction pour éviter la carbonisation du produit si la température dépasse 240° . Après lavage dans l'alcool où il est très peu soluble, le produit se présente sous forme de cristaux blancs.

b) ÉTHYLÈNE-IMINE. — Le traitement par la soude de l'acide β -aminoéthylsulfonique est très exothermique ; la réaction amorcée se poursuit d'elle-même et peut même parfois s'emballer. L'imine est très miscible à l'eau qu'elle entraîne avec elle. Il faut la sécher soigneusement avant de la distiller pour l'obtenir pure.

c) AMINOÉTHANETHIOL. — La fixation d'une molécule d'hydrogène sulfuré sur une molécule d'éthylène-imine doit être effectuée en présence d'un excès de SH_2 , sinon deux molécules d'imine peuvent réagir avec une molécule d'hydrogène sulfuré pour donner le sulfure de diéthylamine :



La formation de l'aminoéthanethiol est très exothermique ; la réaction doit être effectuée à température suffisamment basse, sinon il se forme encore le sulfure de diéthylamine.

Deux méthodes sont utilisables. Elles consistent, soit à ajouter l'imine à l'hydrogène sulfuré refroidi à sa température de liquéfaction (12), soit à opérer en solution alcoolique diluée, refroidie à -10° et saturée de SH_2 anhydre (fig. 1). C'est ce procédé qui a été utilisé de préférence au précédent dont la marche, très irrégulière, conduit à un produit beaucoup moins pur et à un rendement moindre.

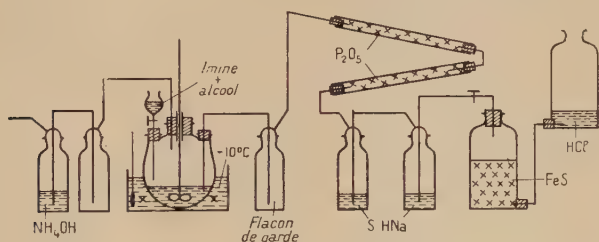
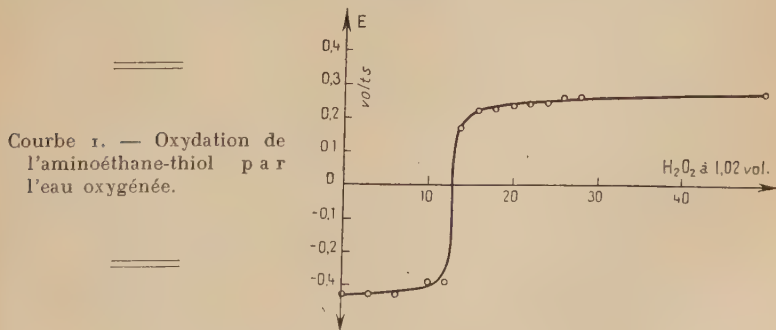


Fig. 1. — Appareil pour la préparation de l'aminoéthanethiol.

Le produit obtenu, séché à l'air, fond à 95° ; le rendement est de 71 p. 100.

Une purification peut être faite en recristallisant l'aminoéthanethiol dans l'alcool absolu. Il fond à $97,5^{\circ}\text{C}$.

d) β - β' -DIAMINODIÉTHYLDISULFURE. — Le système oxydo-réducteur aminoéthanethiol/diaminodithyldisulfure a un potentiel normal d'oxydo-réduction de $-0,350\text{ V}$. L'aminoéthanethiol se présente donc comme un réducteur fort qui sera facilement oxydé par des oxydants faibles tels que l'iode, l'oxygène de l'air ou l'eau oxygénée.



Seule l'oxydation par l'eau oxygénée a été employée. Le potentiel de l'eau oxygénée est 1.80 V. Il est très supérieur au potentiel du système aminoéthanethiol/diaminodithyldisulfure, et l'emploi de cet oxydant peut conduire à des formes oxydées supérieures du disulfure.

Cependant, la courbe potentiométrique de la réaction d'oxydation de l'aminoéthanethiol par l'eau oxygénée à 1 volume effectuée en solution aqueuse bien agitée, et en maintenant la température inférieure à 15°C (courbe 1), présente un point équivalent à -0,05 V, suivi d'un palier à +0,25 V, où l'on peut facilement arrêter l'oxydation avant de passer à une forme oxydée supérieure.

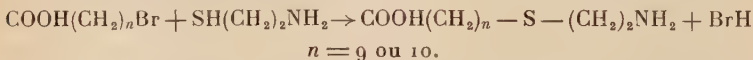
La réaction est la suivante :



La préparation du chlorhydrate du disulfure a d'ailleurs permis de confirmer l'hypothèse de cette réaction.

Ce dernier qui peut être purifié par cristallisation dans l'alcool absolu se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 217°.

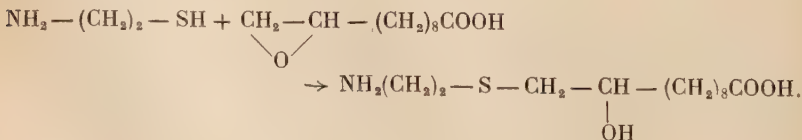
2° Préparation des aminoacides sulfurés. — Les méthodes de préparation et les caractéristiques des aminoacides sulfurés et de leurs chlorhydrates ont été indiquées antérieurement (13). L'(amino-2 éthyl-thio)-10 décanoïque et l'(amino-2 éthyl-thio)-11 undécanoïque sont obtenus par substitution d'une molécule d'aminoéthanethiol au brome du bromo-10 décanoïque ou du bromo-11 undécanoïque avec élimination d'une molécule d'acide bromhydrique :



Le bromo-10 décanoïque et le bromo-11 undécanoïque nous ont été fournis par la Société Organico. Leur purification a été effectuée par cristallisation dans l'éther de pétrole. Le bromo-10 décanoïque fond à 32°-35° C et le bromo-11 undécanoïque à 49,5°.

Contrairement à ce qui a lieu avec les aminoalcools tels que la β -éthanolamine étudiée par R. Aelion et G. Champetier (14), la condensation de l'amino-éthane-thiol n'a pas lieu sur la fonction amine, mais sur la fonction thiol, conduisant ainsi à des ω -aminoacides possédant une fonction thioéther dans la chaîne. L'(amino-2 éthyl-thio)-10 décanoïque fond à 145°-146° et l'(amino-2 éthyl-thio)-11 undécanoïque à 181°-182° C.

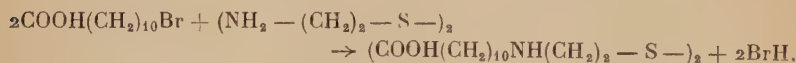
Cette plus grande réactivité de la fonction thiol vis-à-vis des dérivés bromés se manifeste également vis-à-vis d'un époxy-acide tel que, par exemple, l'époxy-10-11 undécanoïque sur lequel il nous a semblé intéressant de faire réagir l'amino-éthane-thiol. Là encore il se forme un thioéther comme l'a montré, dans tous les cas, l'étude des structures aux infrarouges (15) :



La même réaction peut avoir lieu par condensation de l'amino-éthane-thiol sur le bromo-11 hydroxy-10 undécanoïque, avec formation d'une molécule d'acide bromhydrique.

L'acidoamino fond à 159° C.

Le bis [N(β-éthylthio) ω-amino-undécanoïque] s'obtient par substitution d'une molécule de β-β'-diaminodiéthyldisulfure aux atomes de brome de deux molécules de bromo-11 undécanoïque, avec élimination de deux molécules d'acide bromhydrique :



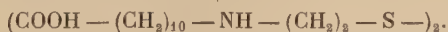
Le β-β'-diaminodiéthyldisulfure, qui ne peut pas être isolé, est introduit sous forme de son dichlorhydrate, purifié par cristallisation dans l'alcool absolu et fondant à 217°.

En milieu aqueux neutre ou légèrement basique ($\text{pH} = 7$ à 8,5) et à la température ordinaire, la réaction n'a pas lieu, quelles que soient les quantités de réactifs mis en présence. Il se forme un précipité du sel du bromo-11 undécanoïque et de la diamine :



Ce sel peut être obtenu avec un rendement de 100 p. 100. Il fond à 97°.

En chauffant à 60° une solution aqueuse de 2 molécules d'acide et 1 molécule de diamine ou en opérant en milieu alcalin, la substitution a lieu, mais la réaction est très lente. Au bout de plusieurs jours, il apparaît un précipité de diaminodiacide :



Le rendement ne se trouve pas sensiblement amélioré en modifiant les concentrations des réactifs en présence, ou en opérant dans un autre solvant que l'eau.

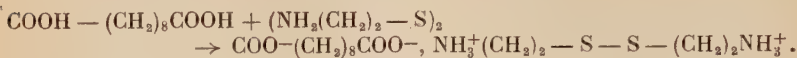
Ces difficultés d'amener le bromo-11 undécanoïque par une diamine avaient déjà été rencontrées par Szweczyk (19) qui avait remarqué que le rendement en acidoamino formé augmentait à chaud ou en présence d'alcalis minéraux.

Le point de fusion du bis [N(β-éthylthio) ω-amino-undécanoïque] est de 115°-116° C.

Cet acidoamino est très peu soluble dans l'eau. Il précipite dès $\text{pH} = 3,70$, et ne se redissout lentement qu'à partir de $\text{pH} = 10$.

La courbe de neutralisation présente deux points tampons situés respectivement à $\text{pH} = \text{pK}_1 = 3,25$ et $\text{pH} = \text{pK}_2 = 9,85$. Ce sont les potentiels d'acidité des fonctions acides et amines de l'acidoamino. Les deux fonctions amines ont le même pK , ainsi d'ailleurs que les deux fonctions acides.

Le sébacate de diaminodisulfure diammonium est obtenu par action de l'acide sébacique sur le diaminodiéthylthiodisulfure dans un milieu d'où on peut l'extraire, alcool absolu par exemple :



L'acide sébacique utilisé a été purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°. Il fond à 113°.

La réaction avec le diaminodiéthylthiodisulfure est immédiate. Elle ne peut cependant pas être réalisée dans l'eau d'où la grande solubilité du sel empêche de l'extraire facilement. Par contre, les deux réactifs sont solubles dans l'alcool à 95°, d'où le sel précipite par refroidissement prolongé à - 2°.

Après deux purifications il fond à 138°5. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	C p. 100	H p. 100	N p. 100	S p. 100
Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. . .	47,46	8,47	7,90	18,07
Trouvé	47,52	8,61	7,77	18,01

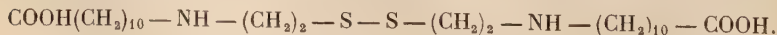
Structure des monomères.

La structure du sébacate de diéthylthiodisulfure diammonium est entièrement déterminée par l'analyse élémentaire qui correspond à la formule brute :



indiquant que dans le motif cristallin de ce sel à un ion $\text{COO} - (\text{CH}_2)_8\text{COO}^-$ correspond un ion $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{S} - (\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$.

L'analyse élémentaire également, ainsi que les courbes de neutralisations des chlorhydrates, fournissent d'utiles renseignements concernant la structure des aminoacides que nous avons préparés. Elles indiquent en particulier que dans leurs molécules, à une fonction acide correspond une seule fonction amine. C'est ainsi que le produit obtenu par condensation du diaminodiéthylthiodisulfure sur le bromo-11 undécanoïque ne peut être que le diaminodiacide :



Par contre, une ambiguïté subsiste concernant les produits de condensation de l'amino-éthane-thiol sur les bromo-10 décanoïque et bromo-11 undécanoïque. La réaction peut avoir lieu soit par l'amine, comme c'est le cas pour la β -éthanolamine, qui se condense sur le bromo-11 undécanoïque pour donner le N-éthanol-amino-11 undécanoïque (14), soit par la fonction thiol, comme c'est le cas avec les acides non saturés tels que l'undécénoïque, sur lequel l'amino-éthane-thiol se fixe, pour donner l'(amino-2 éthyl-thio)-11 undécanoïque (20). Dans les deux cas, le produit obtenu correspond à la même formule brute et sa molécule contient une fonction amine et une fonction acide. La distinction entre les amines primaire et secondaire n'est pas possible par les pK , la valeur de la constante d'acidité étant sensiblement la même dans les deux cas, comme on le voit par exemple en comparant les pK du bis [N(β -éthyl-thio) ω -amino-undécanoïque] et de l'(amino-2 éthyl-thio)-11 undécanoïque. La détection chimique des groupements thiols libres par les essais au nitroprussiate, par iodométrie (16), (17), ou par ampérométrie (18), n'est pas une preuve suffisante, car le potentiel d'oxydo-réduction du système mercaptan/disulfure peut avoir ici une valeur plus élevée que dans le cas des chaînes courtes.

C'est en étudiant les spectres d'absorption dans l'infrarouge et surtout dans l'ultraviolet des produits que nous avons préparés que nous avons pu déterminer leur structure d'une façon certaine. En particulier, il a été établi que l'amino-éthane-thiol se condense sur les acides ω -bromés utilisés, en donnant des aminoacides thioéthers.

A. Etude spectrographique dans l'infrarouge. — Pour déterminer la structure d'un composé polyfonctionnel par la spectrographie infrarouge, il faut :

— connaître les bandes d'absorption, caractéristiques de chaque fonction ;

— étudier l'influence des différentes fonctions les unes sur les autres dans la répartition de ces bandes caractéristiques.

Les composés que nous avons préparés sont des aminoacides pouvant avoir, en outre, une fonction thiol, une fonction thioéther ou une fonction disulfure.

Les bandes d'absorption des aminoacides localisées par exemple dans le spectre de l'amino-11 undécanoïque que nous reproduisons ici (tableau II) ont été étudiées en collaboration avec J. Despas et R. Vergoz (21), et il a été possible de mettre en évidence l'ionisation interne des aminoacides. Celles des fonctions thiol, thioéther et disulfure, signalées par Colthup (22) ont été déterminées à l'aide de composés simples contenant ces groupements ; puis en comparant entre eux les spectres de composés plus complexes, nous avons étudié l'influence des fonctions amine et acide sur l'intensité et la position de ces bandes (tableau I). L'examen des spectres des aminoacides que nous avons

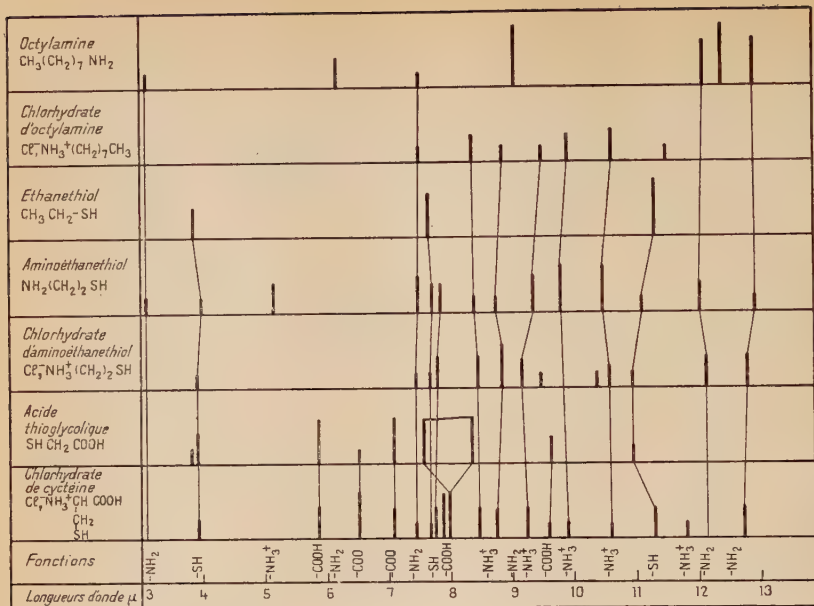


Tableau I. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge

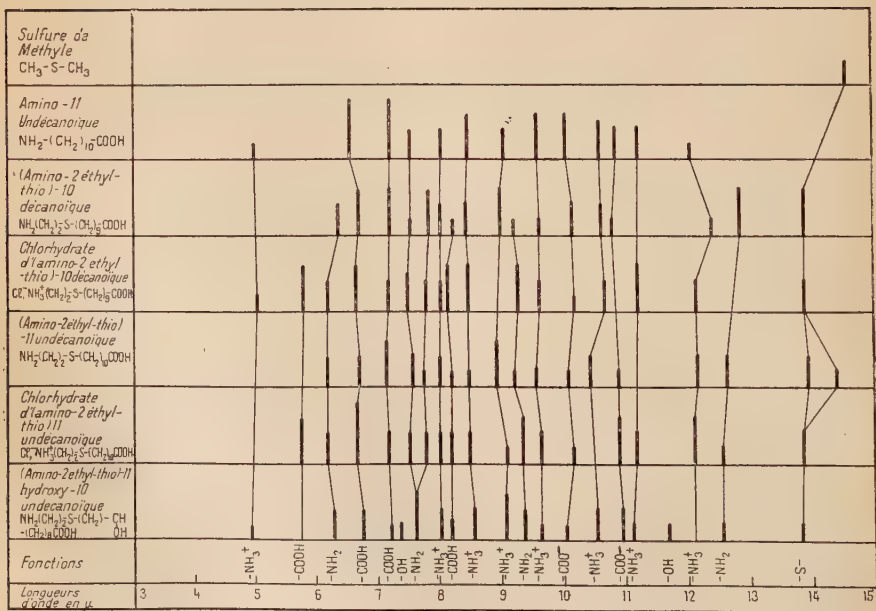


Tableau II. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge.

préparés, permet alors, d'une part, de retrouver les bandes d'absorption des aminoacides, d'autre part, de déterminer à quelle classe de composés sulfurés ils peuvent appartenir (tableaux II et III).

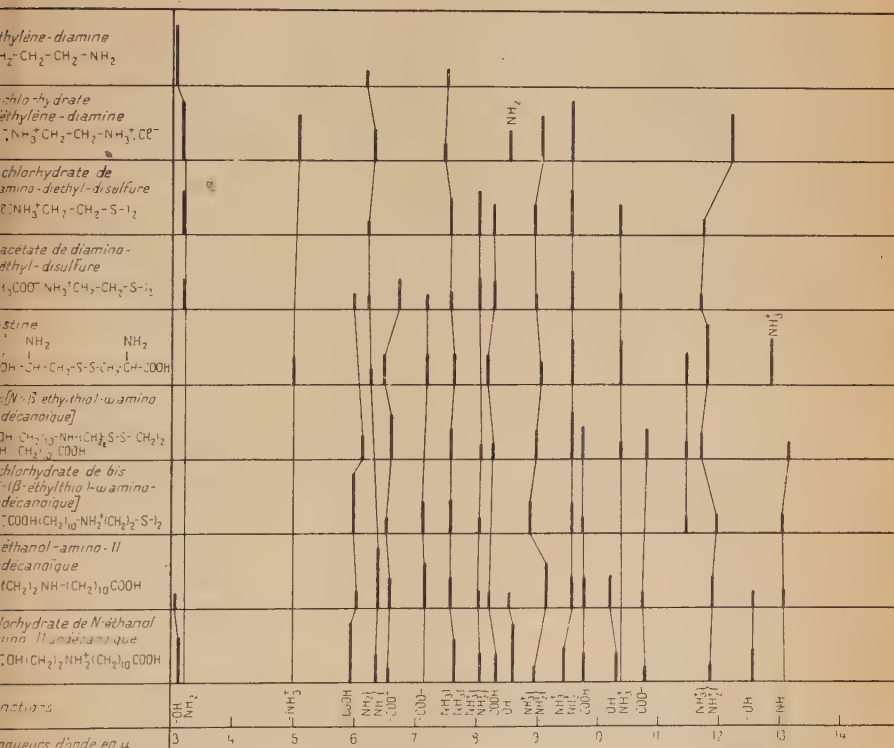


Tableau III. — Spectres d'absorption dans l'infrarouge.

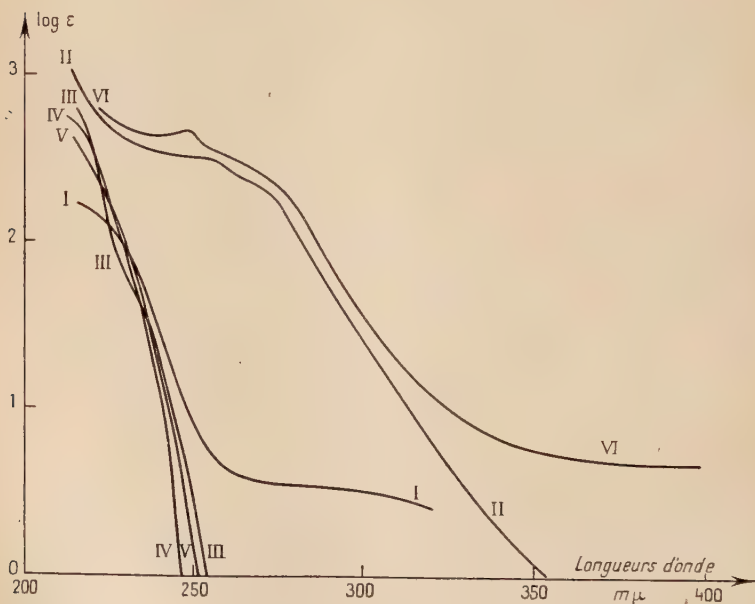
B. Etude spectrographique dans l'ultraviolet. — L'absorption intense des composés sulfurés a été remarquée dans le domaine visible par J. E. Purvis en 1910 (23) qui constata que le remplacement de O par S entraînait un accroissement du pouvoir absorbant et souvent la production d'une couleur.

L'étude du spectre d'absorption de la cystine dans l'ultraviolet (24) permet d'affirmer que sa structure est linéaire et non cyclique et que son énergie de dissociation est de 4,9 ergs/mol. Deux bandes d'absorption sont signalées pour les mercaptans à 193,5 μ et 225 μ (25) alors que les sulfures d'alcoyle en ont une étroite au voisinage de 210 μ (26) et que les disulfures absorbent à 194 μ et 250 μ (27).

La distinction entre ces trois formes de composés sulfurés paraît donc facile par l'étude de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet, entre 210 m μ et 300 m μ , bien qu'à 250 m μ il y ait une extinction possible due aux amino-thio-acides (28) ; cependant, la confusion avec ces derniers n'est pas possible, l'analyse élémentaire donnant des valeurs différentes.

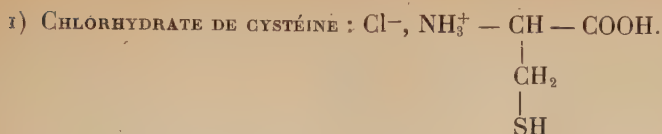
L'étude a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre de Beckmann (29). Les aminoacides préparés étant insolubles dans l'hexane, nous les avons utilisés en solution alcoolique ou le plus souvent chlorhydrique N/10. Nous avons pu ainsi comparer leurs courbes d'absorption à celles d'un mercaptan : la cystéine, d'un disulfure : la cystine, et d'un sulfure d'alcoyle : le sulfure de méthyle.

Les courbes d'absorption tracées (courbes 2) représentent, en fonction de la longueur d'onde λ , les variations du logarithme ordinaire du « coefficient moléculaire d'absorption » ϵ , appelé encore « extinction équivalente ».

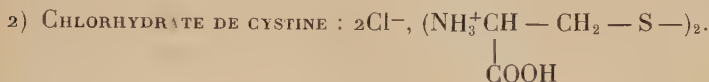


Courbes 2. — Spectres d'absorption dans l'ultraviolet.

- I. Cystéine (chlorhydrate).
- II. Cystine (chlorhydrate).
- III. Sulfure de méthyle.
- IV. (Amino-2 éthyl-thio)-10 décanoïque (chlorhydrate).
- V. (Amino-2 éthyl-thio)-11 undécanoïque (chlorhydrate).
- VI. bis [N(β-éthylthio) ω-amino-undécanoïque] (chlorhydrate).



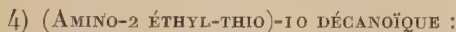
Sur la courbe I, obtenue à l'aide de ses solutions, un palier apparaît depuis 216 m μ jusqu'à 225 m μ , correspondant à un maximum d'absorption dû à la fonction thiol.



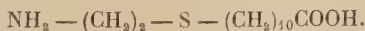
L'absorption de la cystine, très intense avant 220 m μ , diminue rapidement avec un palier à 250 m μ . Elle diminue ensuite très vite jusqu'à 320 m μ . L'appareil utilisé ne nous permet pas d'apercevoir le maximum d'absorption signalé à 194 m μ (27), mais celui à 250 m μ est très net (courbe II).



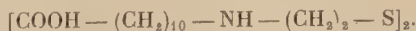
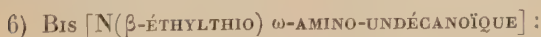
Le maximum d'absorption du sulfure de méthyle (courbe III) semble se situer avant 216 m μ , ce qui correspond bien à la valeur indiquée pour les sulfures d'alcoyle (26). Au-delà de 250 m μ l'absorption est nulle, ce qui permet de les distinguer facilement des disulfures et même des mercaptans.



La courbe d'absorption (courbe IV) a pu être tracée de 213.5 m μ à 245 m μ . Elle a le même aspect que celle obtenue avec le sulfure de méthyle, avec un maximum en deçà de 213 m μ et une absorption nulle au-delà de 250 m μ .



La courbe que l'on obtient (courbe V) a le même aspect que les deux précédentes; le maximum d'absorption se trouve avant 215 m μ , l'absorption étant pratiquement nulle après 250 m μ .



La courbe d'absorption peut être tracée de 224 m μ à 399 m μ (courbe VI). Un maximum très net apparaît à 250 m μ , au milieu d'un

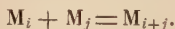
palier qui s'étend de 240 m μ à 260 m μ , comme dans le cas de la cystine; l'absorption diminue ensuite rapidement, les deux courbes étant sensiblement parallèles.

Toutes ces courbes ont été relevées sur un même graphique (courbes 2). Aucun des produits préparés ne donne une courbe d'absorption analogue à celle de la cystéine, ce qui permet d'affirmer qu'aucun des aminoacides ne contient de fonction thiol libre. Par contre, l'analogie entre les courbes II et VI nous donne une confirmation de la forme disulfure du produit obtenu par condensation du diamino-diéthyl-disulfure sur le bromo-11 undécanoïque. Enfin, la comparaison des courbes III, IV et V, en montrant la présence d'un sulfure d'alcyle dans les molécules des deux aminoacides, apporte une preuve de la condensation par le mercaptan de l'amino-éthane-thiol sur les acides ω -bromés.

Préparation des polyamides sulfurés.

1^o Étude théorique des réactions de polycondensation. — A. RÉACTIONS DE POLYCONDENSATION. — Un polymère de condensation s'obtient par une suite de réactions équilibrées entre des molécules polyfonctionnelles. La réaction s'effectue d'abord entre deux molécules, puis entre une chaîne déjà formée et une molécule, ou même entre deux chaînes déjà formées avec, à chaque fois, élimination d'un constituant : eau, ammoniac, hydracide, etc...

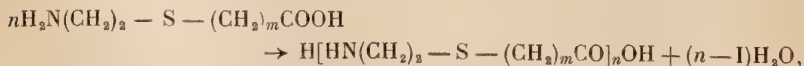
Les polyesters et les polyamides, par exemple, se forment de cette façon, chaque réaction étant accompagnée du départ d'une molécule d'eau. Le schéma général de la réaction peut être représenté par :



Les degrés de polymérisation i et j des molécules réagissantes peuvent varier de 1 à des valeurs très élevées. On admet, sauf pour les premiers stades de la réaction, que la constante de vitesse est toujours la même, quelles que soient les valeurs de i et de j , c'est-à-dire que la réactivité est indépendante de la grandeur de la molécule (30), (31) et (32).

Lorsque les molécules mises en œuvre sont bifonctionnelles, leur polycondensation conduit à des macromolécules linéaires.

Dans le cas des aminoacides thioéthers, les deux fonctions réagissantes sont portées par la même molécule qui s'unit alors à elle-même avec élimination d'eau suivant la réaction :

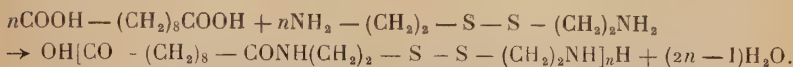


où n est le degré de polymérisation du polyamide formé,

$m = 9$, dans le cas du poly-N-(éthyl-thio)-10 décanamide,

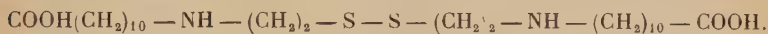
$m = 10$, dans le cas du poly-N-(éthyl-thio)-11 undécanamide

Dans le cas du sébacate de diéthylldisulfurediammonium la réaction a lieu entre les groupements —COOH de l'acide sébacique et les groupements —NH_2 du diaminodiéthylldisulfure, avec élimination d'eau. L'éloignement étant trop grand entre le —COOH et le —NH_2 d'un motif dimère, la cyclisation ne se produit pas et la réaction est la suivante :



Le degré de polymérisation du polyamide formé est ici égal à $2n$.

Lorsque les molécules mises en œuvre possèdent plus de deux fonctions réagissantes la réaction conduit à des macromolécules tridimensionnelles. C'est le cas du bis $[\text{N}(\beta\text{-éthylthio}) \omega\text{-amino-undécanoïque}]$:



Il en est de même si l'on a affaire à un mélange de molécules bifonctionnelles et polyfonctionnelles, comme dans le cas de la copolycondensation de l'amino-11 undécanoïque et du bis $[\text{N}(\beta\text{-éthylthio}) \omega\text{-amino-undécanoïque}]$.

B. DEGRÉ DE POLYMÉRISATION. — Le degré d'avancement d'une réaction de polycondensation se définit par l'expression :

$$p = \frac{2(n_0 - n)}{n_0 f},$$

n_0 , étant le nombre de molécules initiales,

n , le nombre de molécules restant dans le système à l'instant t ,

f , la fonctionnalité du système.

De ce fait, le degré de polymérisation moyen peut s'écrire :

$$\overline{Dp} = \frac{n_0}{n} = \frac{2}{2 - pf}.$$

Il est d'autant plus élevé que le degré d'avancement est voisin de 1. Dostal et Raff (33), ainsi que Flory (32), ont établi que dans le cas de molécules bifonctionnelles le degré d'avancement de la réaction s'exprime en fonction du temps de condensation par la relation :

$$p = \frac{kt}{2 + kt} \quad (1)$$

en supposant qu'à l'instant t , tous les groupements fonctionnels qui n'ont pas réagi sont également réactifs. k est la constante de vitesse de la réaction, les masses moléculaires moyennes numérique et pondérale étant respectivement :

$$\overline{M}_n = M_0 \frac{1}{1-p} \quad \text{et} \quad \overline{M}_p = M_0 \frac{1+p}{1-p}.$$

M_0 est la masse du motif monomère.

Dans le cas de molécules polyfonctionnelles, les poids moléculaires moyens numériques et pondéraux sont indiqués par Flory (32) et Stockmayer (34) en fonction du degré d'avancement p et de la fonctionnalité f :

$$\overline{M}_n = \frac{1}{1 - \frac{fp}{2}} \quad \overline{M}_p = \frac{1+p}{1 - (f-1)p}$$

soit ici pour le bis [N(β -éthylthio) ω -aminoundécanoïque] ($f=4$) :

$$\overline{M}_n = \frac{1}{1 - 2p} \quad \overline{M}_p = \frac{1+p}{1 - 3p}$$

2° Polycondensation des aminoacides sulfurés. — Les essais de polycondensation ou de copolycondensation des aminoacides que nous avons préparés sont effectués dans un tube de verre de 25 mm de diamètre et 150 mm de hauteur. Ce tube est plongé dans un bain d'huile de vaseline contenu dans une jaquette thermostatique et chauffé à température constante par la vapeur d'un corps pur porté à l'ébullition (fig. 2).

La marche d'un essai ainsi que les résultats expérimentaux obtenus lors de la polycondensation des aminoacides sulfurés ont été exposés antérieurement (35).

En étudiant la polycondensation des aminoacides sulfurés, nous avons essayé de déterminer le degré de polycondensation limite qui varie avec la température. Disposant d'un aminoacide thioéther de bas point de fusion (147° C), il était également intéressant de vérifier l'hypothèse de Flory (36), concernant la température de polycondensation commençante, confirmée par Guyot (37) avec l'acide amino-12 stéarique ($F=140^\circ\text{C}$) et l'acide aminocaproïque ($F=206^\circ\text{C}$). Cette température, située au voisinage de 185° C, serait indépendante du point de fusion du monomère.

Enfin, l'acide disulfure, sensible à la chaleur, a été copolycondensé en faible proportion avec l'acide aminoundécanoïque. L'allure de la réaction et l'aspect du polymère obtenu varient avec sa teneur en aminoacide sulfuré.

A. POLYCONDENSATION DE L'(AMINO-2 ÉTHYLTHIO)-10 DÉCANOÏQUE. — D'après l'hypothèse de Flory (36), bien que le point de fusion de cet aminoacide soit de 147° C, sa polycondensation ne devrait pas commencer avant 180°-185° C. L'étude a donc été effectuée à différentes températures en mesurant la perte d'eau en fonction du temps de polycondensation, au moyen d'une thermobalance de Chevenard; bien que les résultats manquent de précision pour les degrés d'avancement élevés, ils sont suffisamment précis dans les premiers stades de la réaction.

Dans deux essais effectués, l'un à 156° C, l'autre à 183° C (35), nous

avons pu constater que le degré de polycondensation tend, comme l'a signalé Aelion, vers une limite inférieure à l'unité (courbes 3). D'ailleurs, à partir d'une certaine valeur de p (0,94 à 183°C), la constante de vitesse diminue notablement : par suite de la viscosité trop grande du

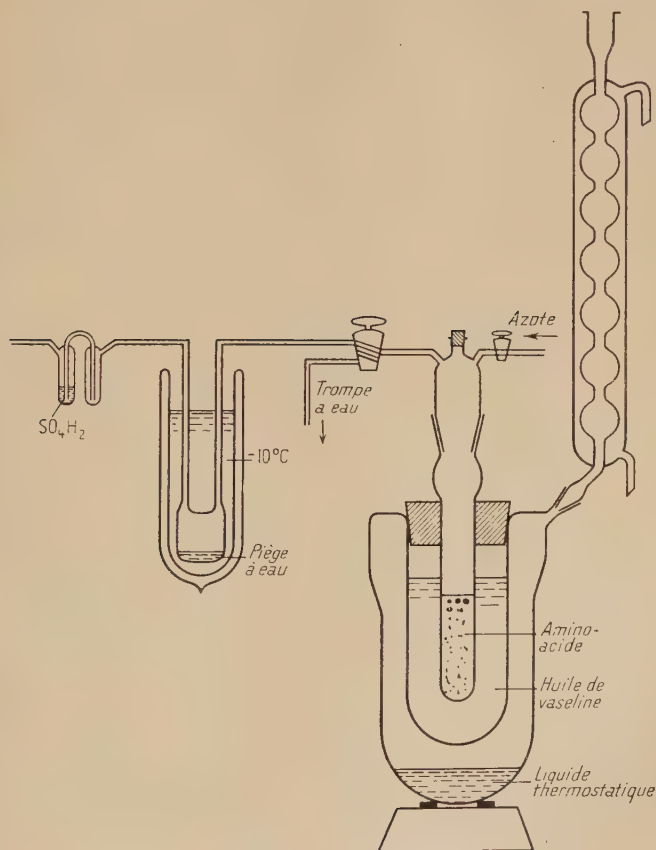


Fig. 2. — Appareil de polycondensation.

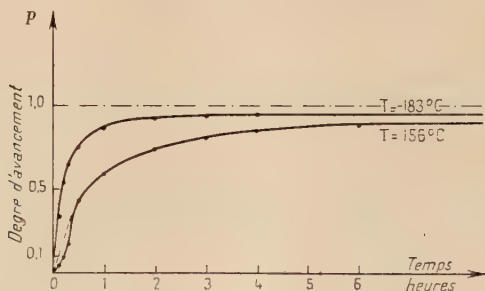
milieu, le dégagement d'eau se fait mal ce qui, par action de masse, a pour effet de ralentir la réaction de polycondensation.

D'autre part, contrairement à ce que signale Flory (36) la réaction de polyamidification peut avoir lieu à des températures inférieures à 185°C. Mais, à 156°C elle est beaucoup plus lente qu'à 183°C ; la constante de vitesse est égale à 0,048 au lieu de 0,21 dans ce dernier cas.

La limite du degré de polycondensation est également plus faible

lorsque la température est plus basse. Elle est de 0,97 à 183°C au lieu de 0,91 à 156°C, correspondant respectivement à des masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n = M_0 \frac{1}{1-p}$ de 8 000 dans le premier cas et de 2 800 dans le second.

Discussion des résultats. — La détermination du degré d'avancement par mesure de la perte en eau est suffisamment précise dans les premiers stades de la réaction, sauf peut-être dans les toutes premières



Courbes 3. — Polycondensation de l'α-amino-2-éthyl-thio-10-décanoïque.

minutes où, comme nous l'avons vu, le monomère n'est pas entièrement fondu. Mais cette difficulté n'est pas particulière à cette méthode ; même celles qui s'appuient sur des mesures effectuées sur des échantillons prélevés pendant l'essai ne peuvent donner aucun renseignement avant que le polymère soit entièrement fondu. C'est pour cette raison qu'il est logique d'extrapoler la courbe de variations de p en fonction du temps, comme nous l'avons fait pour l'essai à 156°C (courbes 3), et de négliger les premiers résultats.

Par contre, lorsque la polycondensation est assez avancée, cette méthode perd toute valeur. D'une part, les mesures effectuées sur le papier photographique sont peu précises. Une erreur d'un demi-millimètre correspond à une différence de 1 mg dans la mesure de Δm , ce qui entraînerait une erreur de 0,02 dans la valeur de p et de $\frac{0,02}{(1-p)^2}$ dans celle de \overline{DP} .

On voit que pour des degrés d'avancement de 0,9 l'erreur commise sur \overline{DP} est de 2 unités, et que sur la masse moléculaire elle est de l'ordre de 500. Aussi, lorsque la réaction est très avancée, il vaut mieux s'adresser à d'autres méthodes telles que, par exemple, le dosage des groupements terminaux, pour déterminer le \overline{DP} et la masse moléculaire du polymère.

B. POLYCONDENSATION DE L'(AMINO-2 ÉTHYLTHIO)-11 UNDÉCANOÏQUE. — L'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque a un point de fusion de 181°-182° C. Il n'était donc guère possible d'effectuer sa polycondensation à des températures inférieures à la « température de polycondensation commençante ». Nous avons cependant étudié l'influence de la température sur la vitesse de polycondensation en déterminant le degré d'avancement de la réaction calculé à partir de la masse moléculaire en nombre du polymère. Cette dernière a été obtenue soit par dosage conductimétrique des groupements terminaux, soit par mesure de la viscosité de solution.

a) *Masse moléculaire et viscosité intrinsèque.* — La masse moléculaire d'un haut polymère n'est pas directement proportionnelle à la viscosité de ses solutions, mais Staudinger a admis la proportionnalité entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse moléculaire moyenne en poids du polymère (38) :

$$[\eta] = KM,$$

relation que W. Kuhn (39) a généralisée sous la forme :

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

K et α étant des constantes caractéristiques du solvant et du polymère employés. Pour les calculer, il suffirait de déterminer M et $[\eta]$ pour plusieurs échantillons d'un même type de haut polymère et de tracer la droite :

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log M.$$

En désignant par η la viscosité de la solution du composé macromoléculaire, par η_0 la viscosité du solvant et par c la concentration (en grammes/100 cm³), la viscosité spécifique s'exprime par :

$$[\eta]_{\text{spé}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}.$$

Dans la plupart des cas, les variations de la viscosité réduite $\frac{\eta_{\text{spé}}}{c}$ en fonction de la concentration sont le mieux représentées par une droite de la forme :

$$\frac{\eta_{\text{spé}}}{c} = [\eta] + k [\eta]^2 c \quad (40)$$

où k dépend du solvant, de la forme des macromolécules et des interactions entre le solvant et les macromolécules. Lorsque $c \rightarrow 0$, la limite de $\frac{\eta_{\text{spé}}}{c}$ est donc la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui, pour une température donnée, est indépendante du solvant :

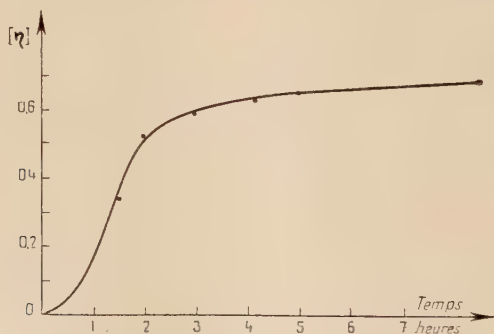
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spé}}}{c}$$

b) *Mesure des viscosités de solution.* — Des prélèvements sont effectués au cours de la polycondensation à 188° C de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque. Sur chaque échantillon, dissous dans le méta-crésol, les mesures de viscosité sont effectuées au moyen d'un viscosimètre Baumé.

Nous avons vérifié que la formule (40) représente bien les variations de viscosité en fonction de la concentration, à température constante. Par ailleurs, les coefficients k et α de la formule de Kuhn ont été calculés en déterminant, pour deux échantillons de viscosité intrinsèque connue, la masse moléculaire en nombre par dosage conductimétrique des groupements amines.

Le coefficient k de la formule $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$ a été calculé par la méthode des moindres carrés; ses valeurs sont très faibles, positives ou négatives. En première approximation, nous pouvons donc admettre que pour ce polyamide $k=0$ et que les valeurs de la viscosité intrinsèque de chaque échantillon sont représentées par la moyenne $\frac{\eta_{sp}}{c}$.

Les variations de la viscosité intrinsèque ainsi déterminées, en fonction du temps de polycondensation, apparaissent sur la courbe 4.



Courbe 4. — Viscosités du poly-éthyl-thio-11 undécaneamide (polycondensation à 188° C).

Détermination des coefficients k et α . — Les masses moléculaires moyennes en nombre \overline{M}_n de deux échantillons de poly- β -éthylthio-11 undécaneamide, dont les viscosités intrinsèques $[\eta]$ avaient été obtenues comme précédemment, ont été déterminées par dosage des groupements amines libres. Les dosages ont été réalisés par la méthode conductimétrique de Waltz (41) à l'aide d'acide chlorhydrique

0,00995 N, en traçant les courbes de variation de la conductivité de la solution phénolique du polyamide en fonction de la quantité d'acide ajoutée (courbes 5).

Les masses moléculaires en nombre et les viscosités intrinsèques sont pour les deux échantillons :

TABLEAU IV

Echantillon n°	Température de polycondensation °C	Temps de polycondensation (heures)	\overline{Mn}	$[\eta]$
1	188	5	10 800	0,6464
2	200	9	37 000	1,0339

Ces valeurs vont nous permettre de calculer les coefficients K et α de la formule de Kuhn :

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

Nous trouvons ainsi :

$$\log K = -1,7255 = \bar{2},2745$$

d'où :

$$K = 0,188$$

et :

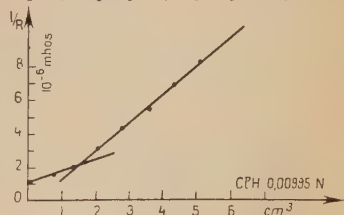
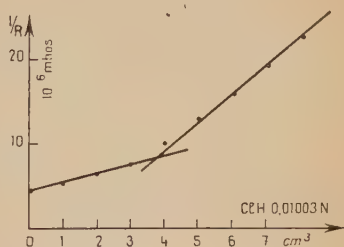
$$\alpha = \frac{1}{2,63} = 0,38.$$

c) Cinétique de la réaction.

— a) Polycondensation à 188° C.

— A partir des viscosités intrinsèques nous pouvons maintenant calculer la \overline{Mn} de chaque prélèvement effectué au cours de la polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque :

$$\log \overline{Mn} = \frac{\log [\eta] - \log K}{\alpha} = 2,63 (\log [\eta] + 1,7255)$$



Courbes 5. — Dosage des groupements terminaux.

- I. Polyéthyl-thio-11 undécaneamide (5 heures à 188° C).
- II. Polyéthyl-thio-11 undécaneamide (9 heures à 200° C).

et déterminer le degré d'avancement de la réaction :

$$p = \frac{\overline{Mn} - M_0}{\overline{Mn}} \quad (M_0 = 262)$$

ainsi que le degré de polymérisation moyen :

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$$

et la constante de vitesse :

$$k = \frac{2p}{t(1-p)}.$$

Ces résultats sont relevés dans le tableau V.

TABLEAU V

*Cinétique de la polycondensation
de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque à 188° C.*

Prélèvement n°	Temps de polycondensation (minutes)	\overline{Mn}	p	$\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$	$k = \frac{2p}{t(1-p)}$
1	90	2 080	0,875	8,00	0,16
2	120	6 310	0,958	23,80	0,38
3	180	8 520	0,967	30,30	0,33
4	250	10 230	0,974	38,45	0,30
5	300	10 981	0,978	45,45	0,29

La constante de vitesse k diminue légèrement à la fin de la réaction ; la polycondensation ralentit donc lorsque la viscosité augmente, mais cet effet est beaucoup moins sensible que dans le cas de l'(amino-2 éthylthio)-10 décanoïque.

Les valeurs de la masse moléculaire en nombre en fonction du temps de polycondensation apparaissent sur la courbe 6, et celles de p sur la courbe 7. Le degré de polymérisation tend vers une limite inférieure à 1, mais très peu différente bien que la réaction soit effectuée ici 6° C seulement au-dessus du point de fusion du monomère.

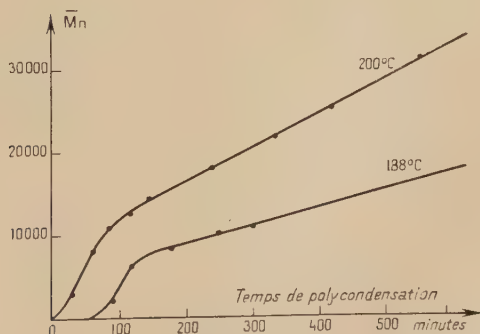
β) *Polycondensation à 200° C.* — La réaction est effectuée de la même façon que précédemment. Le tube de polycondensation est plongé dans une jaquette contenant du chlorure de benzoyle à l'ébullition (Eb. : 197°-200° C). Les masses moléculaires des échantillons prélevés au cours de l'opération sont déterminées par dosages des groupements amines terminaux après dissolution dans le phénol, suivant la

même technique que celle employée pour le polyamide précédent. Les résultats de ces mesures sont relevés dans le tableau VI où nous avons calculé, en outre, pour chaque échantillon, le degré d'avancement de la réaction, le degré de polycondensation et la constante de vitesse.

TABLEAU VI
*Cinétique de la polycondensation
de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque à 200° C.*

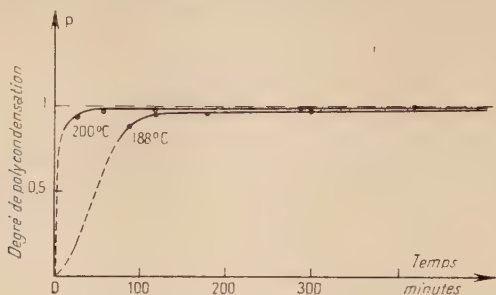
Temps (minutes)	\overline{M}_n	$p = \frac{\overline{M}_n - M_0}{\overline{M}_n}$	$\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$	$k = \frac{2p}{t(1-p)}$
28	2 945	0,912	11,37	0,741
60	8 010	0,967	30,30	0,977
85	10 860	0,976	41,7	0,958
120	12 780	0,979	47,6	0,778
145	14 450	0,982	55,6	0,754
240	18 340	0,986	71,4	0,587
335	22 060	0,988	83,4	0,493
420	25 700	0,990	100	0,471
550	31 200	0,992	125	0,451

Ici encore, nous remarquons un ralentissement sensible de la réaction lorsque le degré de polycondensation s'élève. La constante de vitesse passe de 0,98 à 0,45, mais elle reste cependant toujours supérieure à la valeur observée à 188° C. Cette diminution doit être attribuée à une viscosité trop grande du milieu réactionnel qui n'est pas agité et d'où les bulles de vapeur s'échappent difficilement.



Courbes 6. — Polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque.

γ) *Influence de la température de polycondensation.* — Les courbes 6 et 7 représentent respectivement les variations de la masse moléculaire en nombre et du degré d'avancement p au cours de la poly-



Courbes 7. — Polycondensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque.

condensation de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque à 188° et 200° C. La méthode directe de détermination de \overline{Mn} par dosage des groupements terminaux est plus précise que celle par mesure des viscosités de solution. Les points correspondants sur les courbes sont moins dispersés.

Au départ, même lorsque le monomère est fondu complètement, il se produit une période d'induction qui est d'autant plus longue que la température est plus basse. La variation de \overline{Mn} devient ensuite linéaire, correspondant à la loi :

$$\overline{Mn} = M_0 \left(1 + \frac{k}{2} t \right).$$

Plus la température est élevée, plus k est grand et plus la pente de la droite est forte.

Le degré d'avancement croît beaucoup plus vite à 200° C qu'à 188° C. Dans les deux cas, il tend vers une limite inférieure à l'unité, mais cependant très peu différente de 1, même lorsque la polycondensation est effectuée 6° C seulement au-dessus de la température de fusion du monomère. Dans ce dernier cas (à 188° C), la constante de vitesse est de l'ordre de 0,3, alors qu'à 183° C, c'est-à-dire 33° C au-dessus de son point de fusion, l'(amino-2 éthylthio)-10 décanoïque se polycondensait avec une constante de vitesse égale à 0,2 environ.

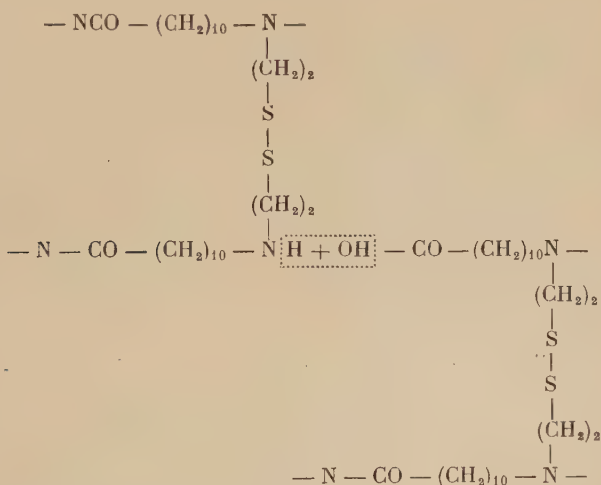
Il semble donc bien qu'à 185° C, les aminoacides se condensent très facilement, même si leur point de fusion est voisin de cette température. Malgré tout, on ne peut pas parler de température de polycondensation commençante car, comme nous l'avons vu avec le γ -éthylthio-10 décanamide, ce polymère se forme dès la température de 156° C. Enfin, dans tous les cas, comme l'a signalé Aelion (2), le degré d'avancement tend vers une limite inférieure à 1.

C. POLYCONDENSATION DU BIS [N-(β -ÉTHYLTHIO) ω -AMINO-UNDÉCANOÏQUE]. — La polycondensation de cet aminoacide n'a pas fait l'objet d'une longue étude, car elle conduit à un produit peu résistant qui se colore rapidement pendant le chauffage en se décomposant partiellement.

Par contre, sa copolycondensation avec l'amino-11 undécanoïque nous a permis de préparer un polyamide contenant de 1 à 6 p. 100 de soufre sous la forme disulfure et dont les fibres présentent, après certains traitements chimiques, des propriétés mécaniques particulières.

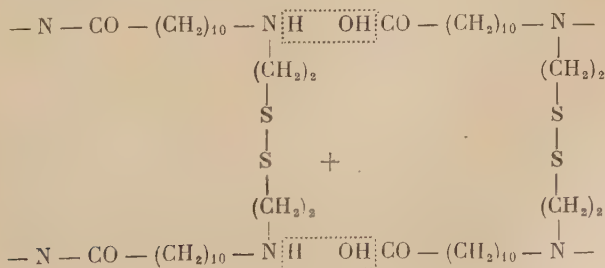
a) *Polycondensation*. — La polycondensation entre deux molécules voisines peut se faire ici suivant deux modes différents :

Premier mode. — Il se forme une liaison amide unique entre les deux motifs monomères réagissants :



entraînant la disparition d'une seule fonction amine lorsque la chaîne moléculaire moyenne s'accroît d'un motif monomère.

Deuxième mode. — Il se forme deux liaisons amides entre les deux motifs monomères réagissants :



entraînant la disparition de deux fonctions amines lorsque la chaîne moléculaire moyenne s'accroît d'un motif monomère.

Enfin, lorsqu'il se forme une liaison amide entre un acide et une amine appartenant à une même macromolécule, il y a remplacement d'une liaison du premier mode par une liaison du second mode.

Soit n le nombre de motifs monomères constituant une macromolécule possédant p liaisons du premier mode. Si r désigne le rapport des groupements amines libres avant et après réaction, nous pouvons écrire :

$$r = \frac{2n}{p+2} \quad \text{avec} \quad 0 \leq p < n$$

d'où :

$$n = \frac{p+2}{2} r, \quad (1)$$

le motif initial introduisant deux amines auxquelles vient s'ajouter une amine libre par liaison du premier mode.

I) $p = 0$. — Toutes les liaisons de la molécule sont du second mode.

Dans ce cas, $n = r$, et la masse moléculaire peut être déterminée par dosage des groupements amines libres.

II) $p = n - 1$. — Toutes les liaisons de la molécule sont du premier mode.

On a affaire à un polyamide linéaire possédant une amine et un acide libres à chaque motif monomère et deux acides et deux amines libres à chaque extrémité de la molécule :

$$n = \frac{r}{2-r}.$$

Dans ce cas, $r \leq 2$ et les valeurs de n en fonction de r s'inscrivent sur une branche d'hyperbole passant par 0 et d'asymptote verticale $r = 2$.

III) $p = n - 2$. — Deux cas peuvent donner cette valeur de p :

— Toutes les liaisons sont du premier mode, sauf une liaison qui est du second.

— Toutes les liaisons sont du premier mode, mais la molécule s'est cyclisée en un point quelconque de sa chaîne.

Dans ce cas, on voit que $r = 2$ quel que soit n .

n est indéterminé et la masse moléculaire ne peut pas être calculée par dosage des groupements amines libres.

IV) *Cas général*. — $0 < p < n - 2$:

$$n = \frac{p+2}{2} r.$$

Les valeurs de n en fonction de r se trouvent sur des demi-droites $r > 2$ de pente $\frac{p+2}{2} > 1$ (courbes 8).

Connaissant p , à chaque valeur de r correspond une valeur de n . Mais p ne peut pas être déterminé ; on peut seulement, pour chaque valeur de r ,

fixer une limite supérieure du rapport $\frac{p}{n}$ du nombre de liaisons du premier mode au nombre total de motifs monomères. En effet l'équation (1) peut s'écrire :

$$2 = \left(\frac{p}{n} + \frac{2}{n} \right) r,$$

d'où :

$$n = \frac{2r}{2 - \frac{p}{n} r}.$$

Pour que n soit positif, il suffit que $2 - \frac{p}{n} r > 0$, c'est-à-dire que $\frac{p}{n} < \frac{2}{r}$.

r étant connu, on sait que p est tel que sa valeur maximum est $\frac{2}{n}$ correspondant à un nombre infini de motifs monomères. Le nombre minimum de ceux-ci correspond à $p = 0$ pour lequel $n = r$. La masse moléculaire ne peut pas être déterminée par dosage des groupements amines libres, mais on peut en connaître la valeur minimum.

Les groupements amines libres dans le polymère sont dosés par conductimétrie, on trouve :

$$r = \frac{2 \times 0,5573}{520} \times \frac{1\,000}{1,25 \times 0,00995} = 172,5$$

correspondant à une masse moléculaire moyenne en nombre minimum ($p = 0$) de :

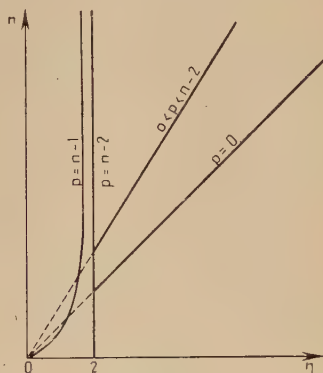
$$\overline{Mn} = 172,5 \times 520 = 89\,600.$$

Par ailleurs, $\frac{p}{n} < \frac{2}{r}$ correspond à :

$$\frac{p}{n} < \frac{1}{86}.$$

Il y a moins d'une liaison du premier mode pour 86 motifs monomères dans la molécule.

b) *Copolycondensation du bis-N(β-éthyl-thio) ω-amino-undécanoïque avec l'amino-11 undécanoïque.* — La polycondensation de l'acide disulfure pur conduit à un polymère de masse moléculaire élevée, mais dont les propriétés mécaniques sont très mauvaises. Il est



Courbes 8. — Nombre de motifs monomères des molécules de poly-bis-[N-(β-éthyl-thio)-11 undécanamide], en fonction de la proportion des groupements amines libres avant et après polycondensation.

très fragile et ne peut pas être filé. Cela est dû vraisemblablement à ce que, par suite de la possibilité de polycondensation des macromolécules sur elles-mêmes, comme nous l'avons vu dans l'étude théorique précédente, la structure du polymère n'est pas linéaire, mais extrêmement réticulée, sans cependant donner une masse infusible. Afin d'introduire le groupement disulfure entre des chaînes polyamidiques linéaires, nous avons copolycondensé le diamino-diacide-disulfure avec un amino-acide, l'amino-11 undécanoïque, que nous a fourni la Société Organico et qui fond à 185°-186° C.

Les résultats obtenus ont été signalés par ailleurs (35).

α) *Aptitude au filage*. — Le polymère ne peut donner des fils par extrusion que si sa teneur en aminoacide disulfure est inférieure à 5 p. 100. L'étude de la résistance à la traction des fils contenant 1 et 3 p. 100 d'amino-disulfure, ainsi que leur comportement après avoir subi des traitements de réduction et de réoxydation feront l'objet d'une publication ultérieure.

β) *Mesure de la viscosité en solution*. — La mesure de la viscosité en solution des copolycondensats, et la comparaison avec l'amino-11 undécanoïque seul, permettent d'apprécier l'allure générale de la réaction et la nature des polyamides obtenus. Nous avons également étudié l'incidence de la teneur en aminoacide disulfure sur cette viscosité.

I) *Influence de la composition*. — Le coefficient k de la formule $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$ est négatif lorsque la teneur en aminoacide disulfure est élevée (10 p. 100); aux faibles teneurs (1 p. 100), il est positif et la viscosité relative est pratiquement indépendante de la concentration lorsque la teneur est de 3 p. 100. Cette propriété avait déjà été remarquée par R. Vergoz sur le polyundécanamide à l'état pur (42).

II) *Influence du temps de copolycondensation*. — La viscosité intrinsèque du copolycondensat à 1 p. 100 d'acide disulfure tend vers une limite en fonction du temps. Les variations de $[\eta]$ s'inscrivent sur une courbe parallèle à celle obtenue avec l'amino-11 undécanoïque à 192° C. La présence du diamino-diacide-disulfure en faible proportion n'influe donc pas sur la viscosité du produit obtenu. Il n'y a pas formation d'un gel et nous pouvons admettre que la structure du copolymère est toujours linéaire. Les motifs contenant du soufre viennent s'insérer dans la chaîne polyamidique, avec la possibilité de créer des ponts entre deux chaînes parallèles, sans toutefois donner lieu à un réseau tridimensionnel. La structure linéaire du copolymère est confirmée par son aptitude au filage à chaud conduisant à des fibres analogues à celles du polyundécanamide. Par contre, l'existence de ponts disulfures entre les chaînes se manifeste dans les traitements d'oxydo-réduction que l'on peut faire subir à ces fibres.

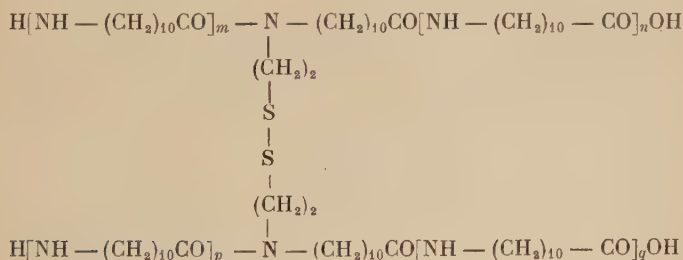
γ) *Masse moléculaire et structure du copolycondensat à 1 p. 100.*

— Le dosage conductimétrique des groupements terminaux effectué sur le copolycondensat à 1 p. 100 d'acide-amino-disulfure obtenu après 6 heures de chauffage à 190° C indique une proportion de 109 motifs « undécanamide » pour 1 amine libre. La masse moléculaire de ce motif est environ la moitié de celle du motif « diundécanamide-disulfure ». Or, celui-ci est dans la proportion de 1 p. 100 en poids, soit de 1 pour 240 en nombre. Chacun d'eux se trouve donc dans une chaîne contenant en moyenne $108 \times 2 = 216$ motifs « undécanamide » pour 1 diamino-diacide-disulfure ; d'autres chaînes de polyundécanamide seul existent également dans le polymère à raison d'une chaîne pour $\frac{109}{240 - 218} = 5$ chaînes de 218 motifs undécanamide.

La masse moléculaire moyenne en nombre s'élève donc environ à :

$$185 \times \frac{109 + 218 \times 5}{6} = 37\ 000.$$

Il existe donc des molécules formées de deux chaînes polyamidiques ayant chacune une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 20 000 et reliées entre elles par un pont diéthyl-disulfure :



avec $m + n + p + q = 216$ en moyenne.

Ce pont unique n'enlève rien à la structure linéaire du polymère qui prend seulement une allure ramifiée ; cependant, il crée entre les deux chaînes une liaison chimique qu'une réduction appropriée doit pouvoir rompre en conférant à la fibre de nouvelles propriétés mécaniques.

D. POLYCONDENSATION DU SÉBACATE DE β - β' -DIÉTHYL-DISULFURE-DIAMMONIUM. — a) *Etude qualitative de la polycondensation.* — Le sébacate de β - β' -diéthyl-disulfure-diammonium doit être polycondensé à une température nettement supérieure à son point de fusion (137°5 C). A 148° C, par exemple, il se prend en masse au bout de 1,30 h de chauffage pour fondre à 160° C environ. A 188° C, par contre, la polycondensation en atmosphère d'azote peut être poursuivie pendant 6,30 h. Elle conduit alors à un polymère brun rouge foncé, très fragile ; il se

brise facilement en dégageant une forte odeur soufrée. L'étude de cette polycondensation conduisant à un produit peu susceptible de donner des fibres intéressantes n'a pas été poursuivie plus loin.

b) *Etude qualitative de la copolycondensation des sébaçates d'hexaméthylène d'ammonium et de β - β' -diéthyl-disulfure-diammonium.*

— Le sébaçate d'hexaméthylène diammonium a été préparé au laboratoire directement à froid par action de l'acide sébacique en solution alcoolique sur l'hexaméthylène diamine en solution alcoolique également. Il est purifié par cristallisation dans l'éthanol où il se dissout à chaud et précipite facilement par refroidissement ; pur, il fond à 184°C .

Au cours de sa polycondensation, le point de fusion du polymère croît très rapidement et la température de chauffage ne doit pas être inférieure à 250°C .

Copolycondensé avec le sébaçate de β - β' -diéthyl-disulfure-diammonium dans la proportion pondérale de 2 p. 100 de ce dernier, il faut maintenir la température au-dessus de 260°C pour que le produit ne soit pas trop visqueux. Par exemple, à 267°C , après fusion du monomère la polycondensation est assez rapide ; des bulles de vapeur abondantes se dégagent, mais le produit jaunit rapidement. Après une demi-heure de chauffage, le polymère fond à 210° - 212°C . Il brunit ensuite lentement en devenant de plus en plus visqueux. Après 5 heures, on obtient une masse brune pouvant être brisée au choc et qu'il n'est donc pas possible de filer. Son point de fusion est de 218°C .

Propriétés et structure des polyamides sulfurés.

Les polyamides sulfurés contenant un groupement thioéther dans la chaîne possèdent les propriétés physiques, chimiques et mécaniques fondamentales des polyamides. La présence de liaisons disulfures transversales peu stables rend le polymère sensible à la chaleur et conduit à des produits très peu résistants. Cependant, si le nombre de ces liaisons entre les chaînes macromoléculaires est peu élevé, il est possible d'obtenir un polymère filable et qui, en outre, peut être soumis à des traitements de réduction et de réoxydation qui modifient ses propriétés mécaniques.

1° Propriétés physiques. — A. FUSION. — La fusion des polyamides n'est en général pas franche. Elle est toujours précédée d'un ramollissement du produit et elle est suivie d'une diminution continue de la viscosité du polymère fondu. Dans le tableau VII nous indiquons les points de fusion des polyamides sulfurés que nous avons préparés, déterminés au bloc Maquenne à $\pm 1^{\circ}$ près.

TABLEAU VII

Polyamide	Température de fusion	Observations
Poly-(β -éthylthio-10) décanamide : M = 6 900 M = 14 600	150° C 150° C	Fusion pâteuse. » »
Poly-(β -éthylthio-11) undécanamide : M = 2 800 M = 37 000	150° C 150° C	Fusion franche. Fusion pâteuse.
Poly-bis-[N(β -éthylthio) ω -undécana- mide] : (M _{min} = 89 000)	155° C	Fusion nette.
Copolycondensat de bis-[N(β -éthylthio) ω -aminoundécanoïque] avec l'amino-11 undécanoïque :		
à 10 p. 100	184° C	Noircit légèrement.
à 5 »	190° C	Fusion franche s'épaissit ensuite.
à 3 »	190° C	Fusion franche s'épaissit ensuite.
à 1 » (M = 37 000 env.)	190° C	Fusion franche s'épaissit ensuite.
Polycondensat du sébacate de β — β' diéthyl-disulfure diammonium (après 6,30 h) :	155° C	Fusion franche.
Copolycondensat de sébacate de β — β' diéthyl-disulfure-diammonium (2 p. 100) et de sébacate d'hexaméthylène diam- monium :	218° C	Fusion franche.

Le copolycondensat à 1 p. 100 fond à 190° C alors qu'il a été polycondensé à 192° C, ce qui indique bien que la réaction de polyamidification peut avoir lieu à une température très voisine du point de fusion du monomère.

B. SOLUBILITÉ. — Les polyamides sulfurés sont solubles dans les solvants des polyamides ordinaires, en particulier les solvants polaires, phénol, halohydrines et acides forts (35). Pour ces derniers, la dissolution s'accompagne d'une réaction chimique (hydrolyse). Il en est de même avec les réducteurs, tels que l'acide thioglycolique qui, en réduisant les liaisons disulfure, dissolvent les polyamides contenant des groupements — S — S —. Cependant, les copolycondensats avec l'amino-11 undécanoïque ou le sébacate d'hexaméthylène diammonium

présentent les mêmes propriétés de solubilité que les polycondensats de ces produits, lorsque la teneur en aminoacide-disulfure est inférieure à 10 p. 100.

2° Propriétés mécaniques des fibres. — Les polyamides thioéthers ainsi que les copolycondensats de polyundécanamide contenant moins de 5 p. 100 de bis [N(β -éthylthio) ω -amino-undécanoïque] ont une structure linéaire. Ils peuvent être filés à l'état fondu et les propriétés mécaniques des fibres ainsi obtenues ont été étudiées à la micromachine de traction de Chevenard. Les résultats de cette étude feront l'objet d'une publication ultérieure.

3° Structure cristalline. — L'examen au microscope polarisant d'un échantillon de polyamide montre de place en place dans la matière des zones cristallisées biréfringentes alternant avec des zones amorphes (43). Ecochard (44) a déterminé leur longueur moyenne, de l'ordre de 75 Å. Les fils de polyamides sulfurés présentent le même phénomène.

En étirant ces fils, nous avons vu qu'ils peuvent s'allonger de 200 à 300 p. 100, de façon irréversible en diminuant de diamètre. Les cristallites apparaissent alors orientés parallèlement à l'axe de la fibre et en plus grand nombre sur le pourtour de celle-ci qu'en son centre. C'est l'existence de ces domaines cristallins qui explique la haute cohésion des polyamides et leur résistance élevée à la rupture.

DIFFRACTION DES RAYONS X. — Cette orientation des cristallites au cours de l'étirage est confirmée par l'étude de la diffraction des rayons X. Les fils non étirés donnent des clichés de Debye-Scherrer n'indiquant aucune orientation privilégiée des éléments cristallins, et analogues à ceux des poudres microcristallines. Au contraire, après étirage ils donnent des clichés de substances fibreuses, présentant une orientation commune de l'un des axes des cristaux, parallèlement à la direction de la fibre.

Les échantillons utilisés sont des fils de polyamides de 0,2 à 0,5 mm de diamètre. Pour chaque produit, deux diagrammes sont réalisés : l'un sur la fibre non étirée, brute de filage, et l'autre après un étirage à froid suivi d'un traitement thermique effectué à 110° C en maintenant le fil sous une tension de 100 g pendant 17 heures. Ce traitement, utilisé précédemment par G. Beauvalet, G. Champetier et R. Tertian (45), permet d'enrichir considérablement en cristallites les fibres de polyamides.

a) POLY-(β -ÉTHYLTHIO-10) DÉCANAMIDE. — Le fil non étiré donne un diagramme (fig. 3), correspondant à une structure cristalline non orientée. L'anneau central a un diamètre de 10,4 mm correspondant à une distance de 16,9 Å. C'est la période de la maille cristalline du poly-(β -éthylthio-10) décanamide suivant le grand axe des cristallites.

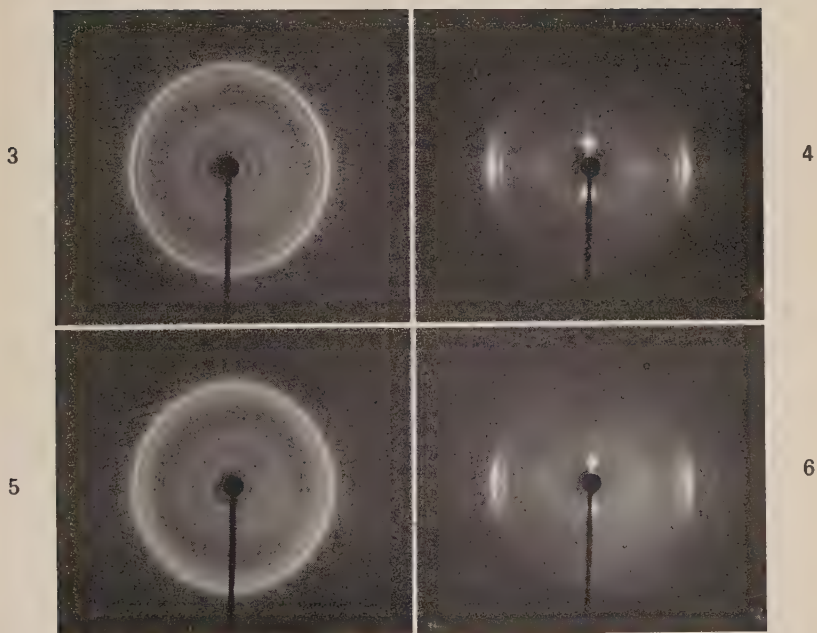


Fig. 3 et 4. — Poly-(β -éthyl-thio-10) décanamide (diagrammes plans).

Fig. 5 et 6. — Poly-(β -éthyl-thio-11) undécaneamide (diagrammes plans).

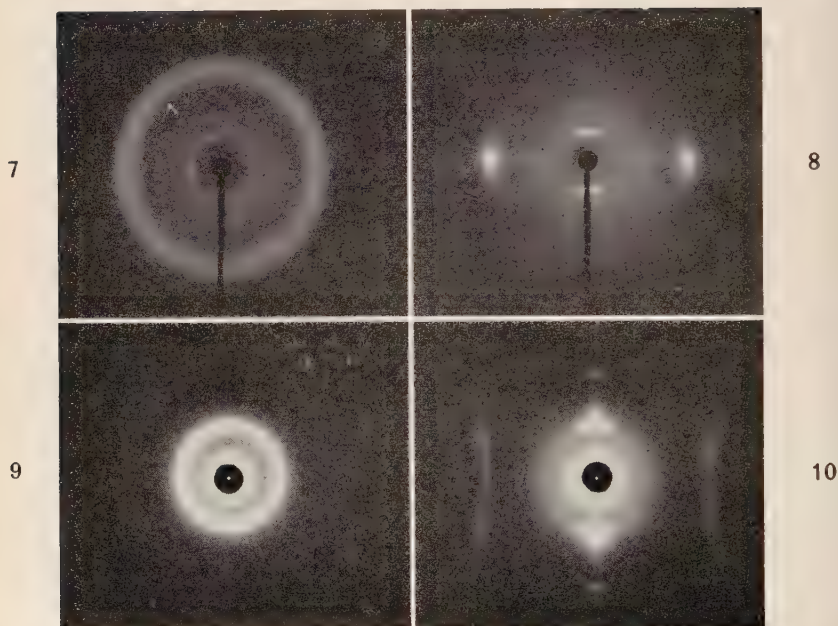
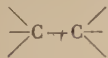

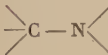

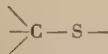



Fig. 7 et 8. — Copolycondensat RD 1 % (diagrammes plans).

Fig. 9 et 10. — Copolycondensat RD 3 % (chambre circulaire).

Après étirage et traitement thermique, le fil donne un diagramme de fibre (fig. 4) riche et fin. La période de la maille cristalline suivant l'axe de fibre, calculée d'après les taches centrales, est de $17,4 \text{ \AA}$. Au cours de l'étirage il s'est donc produit un léger dépliement de la molécule dans le sens du grand axe de la maille cristalline (axe de fibre).

La période théorique peut être calculée à partir des données suivantes :

Nature de la liaison	Distance en \AA	Nature de l'angle	Valeurs en degrés
	1,54		109,5
	1,37		110
	1,81		103

Elle a pour valeur $17,7 \text{ \AA}$, ce qui correspond, aux erreurs d'expérience près, à la valeur déterminée expérimentalement.

b) POLY-(β -ÉTHYLTHIO-11) UNDÉCANAMIDE. — Les diagrammes des fils non étiré (fig. 5) et étiré (fig. 6) sont analogues à ceux obtenus avec le poly-(β -éthylthio-10) décánamide.

Le premier, non orienté, correspond cependant à une substance moins bien cristallisée. Les anneaux sont plus flous, ce qui rend les mesures moins précises. L'anneau central aurait un diamètre de 10,8 mm correspondant à une distance réticulaire de $16,3 \text{ \AA}$ inférieure à celle du polyamide sulfuré contenant un carbone de plus dans la chaîne moléculaire.

Le diagramme de fibre (fig. 6) est, par contre, beaucoup plus fin ; les spots méridiens sont nets et plus rapprochés que pour le poly-(β -éthylthio-10) décánamide. Leur intervalle correspond à une période cristalline de $17,9 \text{ \AA}$ suivant l'axe de la fibre. Cette valeur présente avec la valeur théorique obtenue par calcul ($18,9 \text{ \AA}$) un écart supérieur aux erreurs d'expériences. Il faut donc admettre que la molécule de poly-(β -éthylthio-11) undécánamide orienté n'est pas dans un état de dépliement maximum, alors que celle de poly-(β -éthylthio-10) décánamide le serait. Ce phénomène pourrait être dû à la différence de parité du nombre d'atomes séparant les groupements carboxyles dans les deux polyamides.

c) COPOLYCONDENSATS D'AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE ET DE BIS [N(β ÉTHYLTHIO) ω -AMINO-UNDÉCANOÏQUE]. — Deux copolycondensats contenant respectivement 1 et 3 p. 100 de bis [N(β -éthylthio) ω amino-undécanoïque] ont été filés et leurs diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés, sur film plan pour le premier (fig. 7 et 8) et dans une chambre circulaire pour le second (fig. 9 et 10). Les diagrammes de fibre sont obtenus après étirage à froid suivi d'un traitement thermique analogue aux polyamides thioéthers, mais à 140° C au lieu de 110° C.

Dans tous les cas, soit avant étirage (fig. 7 et 9), soit après traitement (fig. 8 et 10), les diagrammes sont analogues à ceux du polyundécanamide cristallisé, décrits par Aelion (2). Pour le copolycondensat à 1 p. 100 par exemple, à l'état non orienté, on obtient un anneau central de 14 mm correspondant à une distance de 12,6 Å. Après étirage, il se transforme en deux spots méridiens correspondant à une période de 14,2 Å, suivant l'axe de fibre, au lieu de 14,9 Å théorique.

Les faibles proportions d'acide sulfuré introduites n'entraînent pas de modifications importantes de la structure cristalline du polyundécanamide. Le produit apparaît simplement un peu moins cristallisé; par exemple, on n'observe pas de résolution des spots équatoriaux. Mais les domaines cristallins sont essentiellement formés de la partie polyundécanamide des molécules, les ponts disulfures n'apportant pas de modification au système cristallin.

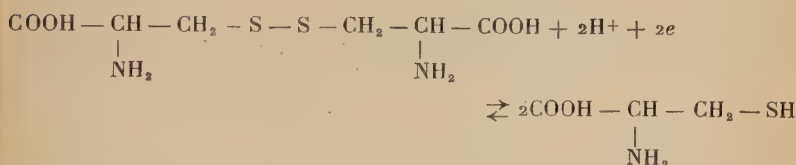
4° *Propriétés chimiques.* — A. STABILITÉ A LA CHALEUR. — Les polyamides sulfurés sont moins stables à la chaleur que les polyamides normaux. Nous avons vu que la polycondensation s'accompagnait d'un brunissement rapide du produit, même à une température peu supérieure à celle du point de fusion. Cependant les polyamides thioéthers sont plus stables que ceux qui renferment le groupement disulfure. Après 6 heures de chauffage à 200° C, ils jaunissent légèrement alors que les copolycondensats renfermant 5 p. 100 d'acide disulfure deviennent rouge brun au bout d'une heure à la même température.

La présence d'oxygène favorise encore cette dégradation par la chaleur qui, comme pour tous les polyamides, porte alors sur la chaîne carbonée elle-même.

B. HYDROLYSE. — Sous l'action des alcalis, l'hydrolyse n'est pas sensible. La présence de fonctions disulfures dans le polymère colore le réactif en rouge. Par contre, les acides sulfurique, formique, acétique ou chloracétique dissolvent le polymère à plus ou moins haute température (35). Les solutions sulfuriques de polyamides disulfures ont une coloration brun foncé. Les autres sont incolores.

C. OXYDO-RÉDUCTION. — Les polyamides sont peu sensibles aux agents oxydo-réducteurs faibles. Des réactions de photoxydation peuvent avoir

lien, particulièrement en présence de catalyseurs à base d'oxydes métalliques, entraînant la rupture des chaînes carbonées. Par contre, les polyamides disulfures se dissolvent à froid dans l'acide thioglycolique à 70 p. 100, alors que les polyamides thioéthers ne sont solubles dans le même solvant qu'à partir de 60° C, vraisemblablement par suite de l'hydrolyse des groupements amides. L'acide thioglycolique a un potentiel d'oxydo-réduction de $-0,075\text{ V}$; il réduit la cystine en cystéine :



le potentiel d'oxydo-réduction de ce système étant de $0,08\text{ V}$ (46). De la même façon, il peut réduire les polyundécanamides disulfures, la rupture des liaisons $-\text{S}-\text{S}-$ augmentant la solubilité du polymère.

OXYDO-RÉDUCTION DES FIBRES DE POLYAMIDES A LIAISONS DISULFURES

Harris et ses collaborateurs (47), (48), (49) ont montré par d'intéressantes séries de réactions que la laine, comme les cheveux, contient des liaisons latérales disulfures et que ces liaisons sont à l'origine de certaines propriétés physiques et chimiques telles que la solubilité, l'élasticité et la réaction avec les enzymes. Les groupes disulfures sont réduits par l'acide thioglycolique en libérant des fonctions thiols, qui se recombinent par oxydation douce. Au cours de ces traitements, les propriétés mécaniques des fibres varient : la fibre réduite, plus plastique, se prête mieux aux travaux tendant à modifier sa forme ; après réoxydation, elle retrouve sa rigidité initiale.

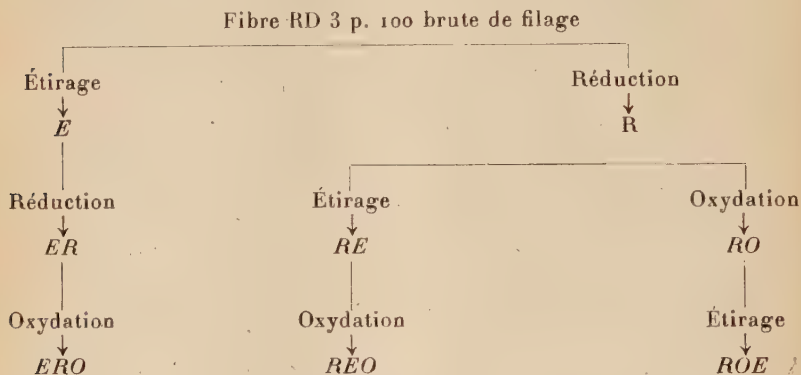
Les copolycondensats de polyundécanamide, contenant 1 ou 3 p. 100 de polyundécanamide disulfure ne sont pas solubles à froid dans l'acide thioglycolique. Cependant, les fibres de ces polyamides voient leurs propriétés mécaniques modifiées, lorsqu'on leur fait subir des traitements oxydo-réducteurs analogues à ceux de la « permanente à froid » des cheveux (50).

a) *Etude des diagrammes de traction.* — Cette modification peut être mise en évidence à l'aide de diagrammes de traction enregistrés à la micromachine de Chevenard. Des échantillons filés de copolycondensat de Rilsan à 3 p. 100 de polyundécanamide-disulfure sont soumis, avant ou après étirage, aux traitements d'oxydo-réduction suivants :

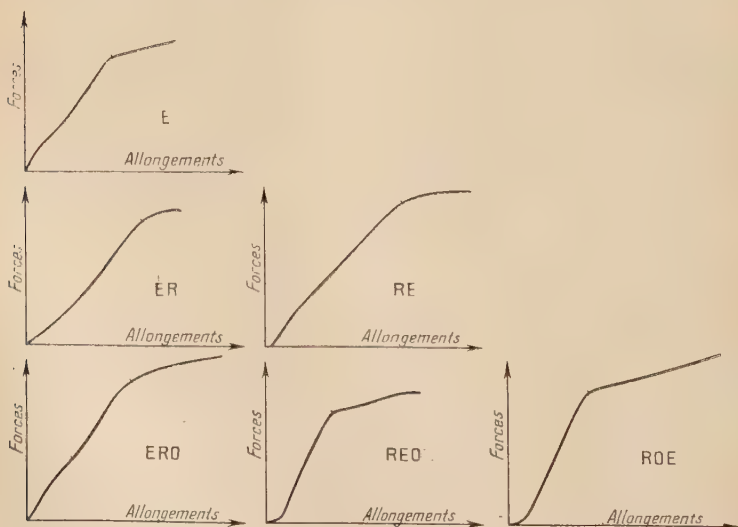
— Réduction dans l'acide thioglycolique à 70 p. 100, à la température ordinaire, pendant 17 heures.

— Réoxydation dans l'eau oxygénée à 10 volumes, à la température ordinaire, pendant 17 heures.

L'ensemble des traitements peut être groupé dans un schéma récapitulatif :



A partir d'un même échantillon de fibre brute de filage, nous avons réalisé tous les cas possibles de traitements chimiques, avant ou après



Courbes 9. — Oxydoréduction des fibres de copolycondensat RD 3 %.
(résistance à la traction).

étirage. Après réduction, le fil devient plus mou, gardant facilement la forme qui lui est donnée par torsion. Réoxydé, il retrouve ses propriétés initiales et devient difficile à nouer. Après chaque traitement, son diamètre n'a pas varié.

L'allongement à froid des fibres non étirées est le même dans tous les états (de l'ordre de 250 p. 100), présentant toujours le phénomène du « doigt de gant ».

Les fibres étirées ont été éprouvées à la micromachine de Chevenard.

Les diagrammes de traction (courbes 9) permettent de déterminer la résistance à la rupture et l'allongement total de ces fibres. Nous avons calculé également dans chaque cas la pente de la zone d'élasticité (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Désignation des fibres	Eprouvettes		Résistance à la rupture kg/mm ²	Allongement total p. 100	Pente de la zone d'élasticité p. 100
	Diamètre μ	Longueur mm			
E	138	5	25,7	36,8	10,6.10 ⁶
ER	146	3	24,6	61,3	4,7.10 ⁶
ERO	159	5	25,3	47,0	8,2.10 ⁶
RE	193	5	15,8	48,4	4,4.10 ⁶
REO	133	3	26,9	52,3	10,6.10 ⁶
ROE	148	3	29,0	90,0	7,0.10 ⁶

Au cours des traitements d'oxydo-réduction, la résistance à la rupture est très peu modifiée. Les fibres réduites sont un peu moins solides, en particulier lorsque la réduction a eu lieu à l'état non étiré. Mais par réoxydation elles retrouvent la même résistance qu'avant traitement. L'allongement total à la rupture est plus grand pour les fibres ayant subi des traitements chimiques que pour les fibres non traitées.

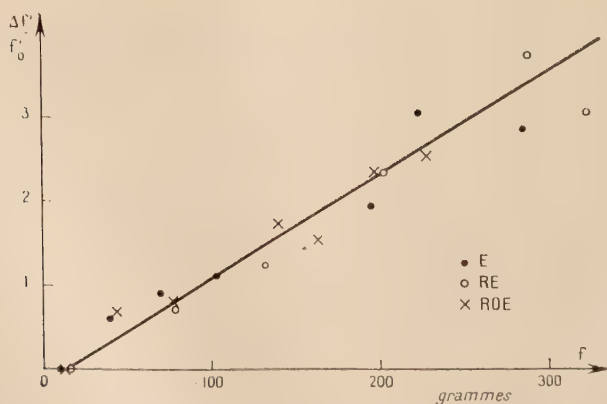
A l'aide des diagrammes de petits cycles fixés, il est possible de déterminer le module d'Young pour chaque valeur de la force de traction f , et particulièrement le long de la zone d'élasticité (tableau IX).

Les valeurs du module d'élasticité en fonction de f s'alignent toutes sur une même droite, quel que soit l'état chimique de la fibre (courbe 10).

La répartition des valeurs de $\frac{\Delta f'}{f_0}$ autour d'une même droite montre que les traitements d'oxydo-réduction subis par la fibre ne modifient pas son élasticité, due à l'ouverture des angles de valence, et liée au module d'Young. Cependant, nous avons vu (tableau VIII) que la

TABLEAU IX

Etat de la fibre RD 3 p. 100	N° du cycle	Δl mm 10^{-2}	Force f g	$f' = \lg \alpha$	$\frac{\Delta f'}{f'_0} = \frac{f' - f'_0}{f'_0}$
<i>E</i> $\varnothing = 0,129$ mm $L = 3$ mm	1	2,5	9	560	0
	2	10	40	875	0,6
	3	19,4	71	1 080	0,9
	4	29,4	104	1 170	1,1
	5	40,6	133	1 250	1,2
	6	58,8	197	1 625	1,9
	7	67,5	226	2 250	3,0
	8	83,8	289	2 125	2,8
<i>RE</i> $\varnothing = 0,118$ mm $L = 3$ mm	1	4,4	15	750	0
	2	23,7	80	1 250	0,7
	3	51,9	204	2 500	2,3
	4	76,9	292	3 500	3,7
	5	91,9	326	3 000	3,0
<i>ROE</i> $\varnothing = 0,144$ mm $L = 3$ mm	1	3,1	12	600	0
	2	12,5	44	1 000	0,7
	3	20,6	77	1 080	0,8
	4	38,1	142	1 620	1,7
	5	45,0	166	1 500	1,5
	6	52,5	200	2 000	2,3
	7	60,0	231	2 125	2,5
	8	110,6	371	2 750	3,6



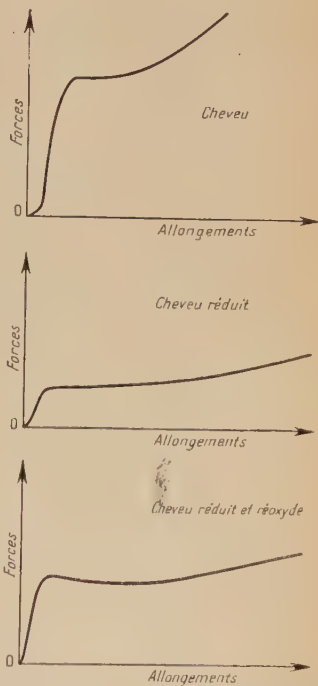
Courbe 10. — Oxydoréduction des fibres de copolycondensat RD 3 %
(module d'élasticité).

pente de la zone d'élasticité diminue après rupture des liaisons disulfures entre chaînes; les déformations plastiques, dues au glissement des chaînes macromoléculaires sur elles-mêmes, et qui se superposent ici aux déformations élastiques, sont donc plus importantes lorsque la fibre est à l'état réduit.

De la même façon, les zones d'élasticité et de plasticité de la courbe de traction se coupent suivant un angle vif (*yield point*), lorsque la fibre n'a pas été traitée ou qu'elle est réoxydée. Au contraire, les courbes de traction des fibres réduites présentent un arrondi en ce point, les deux zones étant pratiquement confondues. Ceci correspond à une plasticité plus grande de la fibre qui peut alors subir des déformations mécaniques. Après réoxydation, ses propriétés initiales réapparaissent, lui permettant de conserver la forme qui lui a été donnée à l'état réduit.

Ces phénomènes peuvent être observés également sur les cheveux (courbes 11).

L'angle vif entre les zones d'élasticité et de plasticité ne disparaît pas, mais cette dernière zone apparaît pour une force de traction beaucoup plus faible lorsque le cheveu est à l'état réduit que lorsqu'il n'a pas été traité ou qu'il est réoxydé.



Courbes 11. — Oxydoréduction du cheveu.
(résistance à la traction).

b) Diffraction des rayons X. —

Les diagrammes de diffraction des rayons X de toutes ces fibres ne présentent aucune différence. Dans tous les cas, quel que soit le traitement oxydo-réducteur subi par le copolycondensat, après étirage il donne un diagramme de fibre analogue à celui représenté figure 10 (pl. II). Nous avons déjà remarqué que la présence de ponts disulfures entre les chaînes ne modifiait pas la structure cristalline, qui restait celle du polyundécanamide constituant les chaînes macromoléculaires. La rupture ou le rétablissement ultérieur de ces ponts ne modifie pas davantage l'état cristallin du polyamide.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but de ce travail était de préparer des polyamides sulfurés. La préparation des produits monomères nous a conduits à étudier la réaction entre les acides ω -bromés et l'amino-éthanethiol : le groupement mercaptan se montre plus réactif que la fonction amine pour se substituer au brome.

Deux aminoacides contenant une fonction thiol dans la chaîne ont été préparés, ainsi qu'un diaminodiacide possédant une fonction disulfure. Les potentiels d'acidité de ces aminoacides ont été déterminés et nous avons caractérisé leur structure au moyen de diagrammes d'absorption dans l'infrarouge et surtout dans l'ultraviolet, où les différentes fonctions sulfurées se différencient nettement. Les propriétés de ces aminoacides sont légèrement différentes de celles des aminoacides simples ; la présence de soufre leur confère une solubilité dans l'eau beaucoup plus faible. Enfin, nous avons préparé également le sel de l'acide sébacique et du diamino diéthyldisulfure.

La polycondensation de ces aminoacides peut être réalisée à l'état fondu, sous l'action de la chaleur, à des températures inférieures à 185° C. Le groupement thioéther dans la chaîne est suffisamment stable et les réactions de polyamidification de l'(amino-2 éthylthio)-10 décanoïque et de l'(amino-2 éthylthio)-11 undécanoïque conduisent à des polyamides linéaires dont les propriétés sont celles des polyamides ordinaires.

Ils sont filables et leurs fibres étirées donnent, aux rayons X, des diagrammes cristallins bien orientés. Leurs résistances à la traction se placent parmi celles des polyamides textiles commerciaux.

Par contre, les produits contenant un grand nombre de groupements disulfures se décomposent à chaud. Leur polycondensation conduit à des polymères tridimensionnels, cassants et fortement colorés.

Cependant le bis [N(β -éthylthio) ω -amino undécanoïque] peut être copolycatérisé en faible proportion avec l'amino-11 undécanoïque. Le polymère obtenu donne le même diagramme cristallin que le polyundécanamide ; il est filable de la même façon, mais les propriétés mécaniques des fibres formées peuvent être modifiées de façon réversible, au moyen de traitements chimiques d'oxydoréduction, qui viennent rompre ou rétablir les liaisons disulfures entre les chaînes macromoléculaires. Cette propriété serait à rapprocher de l'oxydoréduction de la cystéine, constituant de la kératine des cheveux ou de la laine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. H. CAROTHERS. — Collected papers of — in high polymeric substances. *High polymers*, vol. 1, Inters. Publ. N. Y., 1940.
- (2) R. AELION. — *Ann. Chimie*, 1948, **3**, 5-61.
- (3) G. BEAUVALET. — *Thèse*, Masson et C^{ie}, éditeurs, 1950.
- (4) J. DESPAS. — *Thèse Paris*, 1955.
- (5) A. SCHÖBERL. — *Angewandte Chemie*, 1948, A **60**, 308-311.
- (6) E. F. IZARD et P. W. MORGAN. — *Ind. Ing. Chem.*, 1949, **41**, 617.
- (7) DU PONT DE NEMOURS. — B. P. 487 734, 1937.
- (8) H. WENKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2328.
- (9) E. J. MILLS et M. T. BOGERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1173.
- (10) J. BARNETT. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 5.
- (11) A. H. NATHAN et M. T. BOGERT. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2361.
- (12) H. BESTIAN. DRP 710 276, 9 octobre 1941.
- (13) G. CHAMPETIER et J. KHALADJI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 246.
- (14) R. AELION et G. CHAMPETIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 529.
- (15) G. CHAMPETIER, J. DESPAS et J. KHALADJI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 427.
- (16) P. KLASON et T. CARLSON. — *Ber.*, 1906, **39**, 738.
- (17) J. W. KIMBALL, R. L. KRAMER et E. REID. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1199.
- (18) I. M. KOLTHOFF et W. E. HARRIS. — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 963.
- (19) S. SZEWCZYK. — *Thèse Paris*, 1948.
- (20) R. BRÖDERSEN et A. KJÆR. — *Acta Pharm. et Toxic.*, 1947, **3**, 27.
- (21) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 1105.
- (22) N. B. COLTHUP. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, **40**, 397.
- (23) J. E. PURVIS, H. O. JONES et H. S. TASKER. — *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 2287.
- (24) M. L. FORSTER, G. A. ANSLOW et D. BARNES. — *J. Biol. Chem.*, 1930, **89**, 665.
- (25) H. LEY et B. ARENDS. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **15 B**, 311.
- (26) E. A. FEHNEL et M. CARMACK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 84.
- (27) H. MOHLER et J. SORGE. — *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1200.
- (28) Th. WIELAND, D. SIEBER et W. BARTMANN. — *Ber.*, 1954, **87**, 1093.
- (29) H. H. CARY et A. O. BECKMANN. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1941, **31**, 682.
- (30) RABINOWITCH et WOOD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 128; 1937, **33**, 1225.
- (31) H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107-492.
- (32) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877; 1939, **61**, 3334; 1940, **62**, 2261; 1941, **63**, 3083; 1942, **64**, 2205; *J. Phys. Chem.*, 1942, **46**, 132; 1944, **48**, 425; *Chem. Rev.*, 1946, **39**, 137; *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 30.
- (33) H. DOSTAL et R. RAFF. — *Monatsh.*, 1936, **68**, 188; *Z. Phys. Chem.*, 1936, B, **32**, 117.
- (34) W. H. STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 125.
- (35) G. CHAMPETIER et J. KHALADJI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 1623.
- (36) P. J. FLORY. — USP 2 172 374, 1939.
- (37) P. GUYOT. — *Thèse Lyon*, 1953.

- (38) H. STAUDINGER. — *Hochmolekulare Substanzen*. Springer, Berlin, 1930.
H. STAUDINGER et HJ. STAUDINGER. — *J. prakt. Chem.*, 1943, **162**, 148.
- (39) W. KUHN. — *Koll. Z.*, 1934, **68**, 2.
- (40) E. O. KRAEMER et W. D. LANSING. — *J. Phys. Chem.*, 1935, **39**, 153.
E. GUTH et R. SIMHA. — *Koll. Z.*, 1936, **74**, 147-266; 1936, **75**, 15.
E. O. KRAEMER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1200.
E. GUTH et O. GOLD. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 322.
M. L. HUGGINS. — *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 911; 1939, **43**, 439; *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
D. J. MEAD et R. M. FUOSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 277.
TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 635.
C. R. DE VILLENEUVE-ESCLAPON. — *Ind. Plast. Mod.*, 1950, **2**, 3.
- (41) J. L. WALTZ. — *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448.
- (42) R. VERGOZ. — *Thèse Paris*. Masson et C^{ie}, édit., 1953.
- (43) W. C. MAAST et C. H. FISCHER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 790.
N. T. NEHER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 267.
- (44) F. ECOCHARD. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 113, 126.
- (45) G. BEAUVALET, G. CHAMPETIER et R. TERTIAN. — *C. R.*, 1949, **228**, 2028.
- (46) NOBOYUKI TANAKA, I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2004.
- (47) M. HARRIS, L. R. MIZELL et L. FOURT. — *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1942, **29**, 73, 86.
- (48) W. I. PATTERSON, W. B. GEIGER, L. R. MIZELL et M. HARRIS. — *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1941, **27**, 89-103.
- (49) W. B. GEIGER, F. F. KOBAYASHI et M. HARRIS. — *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1942, **29**, 381-389.
- (50) G. CHAMPETIER et J. KHALADJI. — *C. R.*, 1955, **241**, 1393.

Le Gérant : G. MASSON.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CHIMIQUE DES DITHIOCARBAMATES DE β -CYANOÉTHYLE ET LEURS DÉRIVÉS (*)

Par JACQUELINE SEYDEN-PENNE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER. — Condensation du nitrile acrylique et des sels de l'acide dithiocarbamique.

Première partie. — Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates de sodium N-dialcoylés.

Deuxième partie. — Action du nitrile acrylique sur les sels de l'acide dithiocarbamique N-monoalcoylé.

Partie expérimentale.

CHAPITRE II. — Etude chimique des dithiocarbamates de β -cyanoéthyle.

Première partie. — Action des acides minéraux sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle.

Deuxième partie. — Action des réactifs alcalins sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle et leurs dérivés.

Troisième partie. — Préparation d'amidines.

Partie expérimentale.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, et soutenue le 26 octobre 1956 devant la commission d'examen.

CHAPITRE III. — Étude des thio-2 oxo-4 thiazanes-1-3 ou propiorhodanines.

Première partie. — Action des alcalis fixes.

Deuxième partie. — Action des bases azotées.

Troisième partie. — Action des iodures d'alcoyle.

Partie expérimentale.

CONCLUSION.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la chimie des composés organiques soufrés a connu un essor particulier. L'importance attachée à la présence de cet élément dans la molécule est justifiée par les emplois étendus et variés de ce type de substances ; on y trouve, en effet, à côté d'accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc, des agents antimicrobiens, des médicaments d'action variée et des insecticides pour ne citer que quelques-uns de leurs principaux domaines d'application. Parmi les nombreuses combinaisons possibles du soufre avec le carbone, l'hydrogène et l'azote, les dérivés des acides dithiocarbamiques présentent un incontestable intérêt.

Résultant de l'union du sulfure de carbone et d'une amine primaire ou secondaire :



les acides dithiocarbamiques forment en effet une matière première de choix de nombreux composés soufrés.

Leurs esters, dont les premiers ont été décrits par M. Delépine et von Braun simultanément, peuvent, en particulier, si le reste estérifiant est porteur d'un groupement fonctionnel, conduire à des composés hétérocycliques substitués ou non. En général l'estérification des acides dithiocarbamiques s'effectue en opposant un halogénure d'alcoyle au sel alcalin ou d'une base organique, de l'acide considéré.

Il nous a été proposé de rechercher les conditions de formation de tels esters, β -cyanoéthylés plus précisément, en utilisant une réaction qui ferait intervenir les propriétés exceptionnelles du nitrile acrylique :



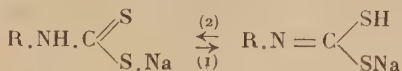
les produits ainsi obtenus répondent au schéma général suivant :



Dans un premier chapitre, nous préciserons les modes de préparation de ces dérivés formés à partir d'amines secondaires, de diamines bisecondaires ou d'amines primaires ($R' = H$). Dans ce dernier cas, intervient la mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'azote aminé :



que traduit d'ailleurs l'existence des deux formes tautomères des dithiocarbamates de sodium correspondant :



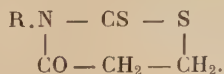
mises en évidence par M. Delépine. Cette particularité exige une étude des conditions de condensation du nitrile acrylique avec les dithiocarbamates alcalins afin d'éviter les réactions secondaires pouvant résulter d'un déplacement de l'équilibre précédent dans le sens (1).

Le second chapitre sera consacré à l'étude chimique générale des dithiocarbamates de β -cyanoéthyle : propriétés du groupement nitrile, stabilité de la molécule selon le milieu en particulier.

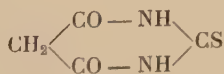
Enfin, un troisième chapitre est réservé à l'examen, particulièrement important dans ce domaine, des produits cyclisés formés à partir des dithiocarbamates précédemment étudiés. C'est ainsi que les acides :



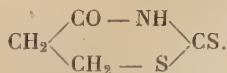
conduisent aux propiorhodanines, dont c'est un mode commode de préparation :



Nous décrirons en détail les particularités chimiques de cette molécule hétérocyclique jusqu'ici négligée. Or, la parenté de structure existant entre les propiorhodanines d'une part et les thiobarbituriques d'autre part permet d'envisager favorablement, *a priori*, une étude pharmacologique des composés que nous avons décrits :



Ac. thiobarbiturique



propiorhodanine

Cette étude, qui ferait appel au concept d'isostérie, guide parfois si précieux en chimie thérapeutique, est la suite logique de ce travail chimique, mais ne sera pas abordée ici.

CHAPITRE PREMIER

Condensation du nitrile acrylique et des sels de l'acide dithiocarbamique.

La cyanoéthylation des dithiocarbamates de sodium N-disubstitués a été réalisée récemment par des auteurs américains et les résultats de leurs recherches ont été décrits dans un brevet (¹).

La réaction se passe en deux temps :

1° formation du dithiocarbamate de sodium N-disubstitué à partir de l'amine secondaire, selon la réaction connue :



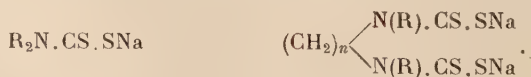
2° condensation de ce sel de sodium avec le nitrile acrylique selon le schéma général de la cyanoéthylation appliqué à ce cas particulier :



Les mêmes auteurs ont rapporté ainsi les expériences réalisées avec trois monoamines secondaires sans autres détails dans le texte publié.

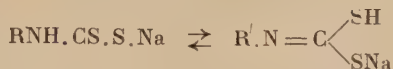
Nous avons tenté de préciser les conditions de la réaction (B) d'une part et d'étendre cette condensation aux divers types d'amines susceptibles de donner la réaction (A) avec le sulfure de carbone, d'autre part.

Dans une première partie, nous étudierons plus spécialement le cas des amines secondaires et des diamines bisecondaires qui conduisent selon (A) aux dithiocarbamates de sodium suivants :



(¹) H. W. HARMAN, U. S. P. n° 2 413 917, 1947.

Une seconde partie sera consacrée aux dithiocarbamates de sodium N-monosubstitués, formés donc à partir d'amines primaires :



ce qui nous conduira à donner une préparation particulière des esters de β -cyanoéthyle :



Première partie.

Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates de sodium N-dialcoylés.

Il nous a été indispensable d'effectuer les synthèses des diamines bisecondaires symétriques. Nous rapporterons celles-ci car les données de la littérature chimique à ce sujet sont peu nombreuses, et un long travail de mise au point nous a été nécessaire pour obtenir les meilleurs rendements ou des conditions d'isolement ou de purification satisfaisantes.

1. Préparation des diamines bisecondaires symétriques. — De formule générale : $\text{RNH} - (\text{CH}_2)_n - \text{NHR}$ ces diamines ont été préparées par des méthodes différentes selon la longueur de la chaîne polyméthylénique ($n = 2$ à 6).

$1^\circ n = 2$: DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNE DIAMINE $\text{RNH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.NHR}$ (1). — a) $\text{R} = \text{CH}_3$. — La diméthyléthylènediamine symétrique (1, $\text{R} = \text{CH}_3$) a été préparée selon Kermack et Wight (2) : le bromure d'éthylène en solution hydroalcoolique agit sur un excès de méthylamine, selon le schéma théorique suivant :



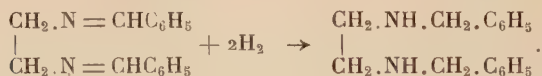
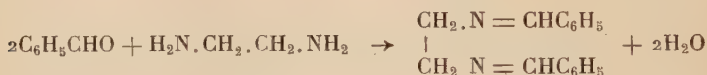
En opérant sur des quantités supérieures à celles utilisées par ces auteurs nous avons observé une légère amélioration du rendement qui

(2) W. KERMAK et T. WIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1421.

passé de 50 à 60 p. 100. La diamine obtenue distille à 110°-112° sous 750 mm, valeur en accord avec celle indiquée par Boon ⁽³⁾ E/760 = 120° mais nettement différente de celle notée par Kermack et Wight (E = 150°-160°).

b) R = C₂H₅. — La diéthyléthylènediamine symétrique (I, R = C₂H₅) a été synthétisée, par chauffage à l'autoclave du bromure d'éthylène et de l'éthylamine anhydre en excès, sans solvant ⁽⁴⁾. La substitution du bromure d'éthylène au chlorure d'éthylène préconisé par Donia, abaisse le rendement de 10 p. 100.

c) R = CH₂.C₆H₅. — Nous avons préparé la dibenzyléthylènediamine symétrique (I, R = CH₂.C₆H₅) par condensation de l'éthylènediamine avec le benzaldéhyde, suivie d'une réduction de la base de Schiff ainsi formée :



Nous avons modifié les techniques proposées par la littérature ⁽⁵⁾ : la première condensation est effectuée en effet par J. van Alphen par chauffage à 120° du mélange des deux composés, sans solvant. La réduction de la base de Schiff est faite par ce même auteur au moyen du sodium et de l'alcool ou de l'amalgame de sodium.

Nous avons réalisé la condensation benzaldéhyde éthylènediamine au sein du benzène, ce qui permet l'entraînement ultérieur de l'eau formée par distillation azéotropique. L'hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney nous a conduit à de bons résultats.

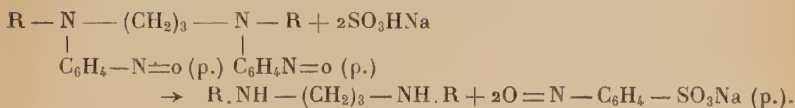
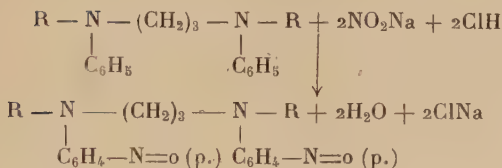
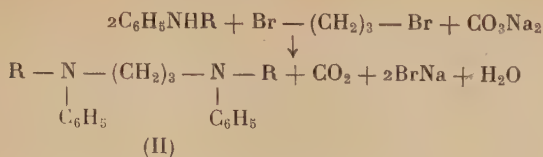
2° n = 3 : DÉRIVÉS DU DIAMINO-1-3 PROPANE RNH.CH₂.CH₂.CH₂.NHR. — Selon Boon ⁽³⁾ une alcoylaniline est condensée avec le dibromo-1-3 propane en présence de carbonate de sodium : le dialcoyldiphényldiamino-1-3 propane symétrique (II) formé traité par l'acide nitreux puis par le bisulfite de sodium conduit à l'amine désirée. Le rendement total de ces opérations est de 50 p. 100 environ.

⁽³⁾ W. BOON, *J. Chem. Soc.*, 1947, 307.

⁽⁴⁾ R. A. DONIA et coll., *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 946.

⁽⁵⁾ J. VAN ALPHEN, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1935, **54**, 93 ; G. LOB, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 859.

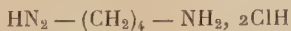
La suite des réactions peut s'écrire :



3° $n=4$: DÉRIVÉS DU DIAMINO-1-4 BUTANE $\text{R} \cdot \text{NH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} \cdot \text{R}$.
— Ces amines sont des composés particulièrement solubles dans l'eau avec laquelle elles forment des hydrates dont elles sont difficiles à relarguer et à distiller en faible quantité. Il nous a donc fallu mettre au point une méthode qui — dans les conditions où nous opérons — permette d'accéder à ces dérivés sans avoir à les isoler de leurs solutions aqueuses.

Nous avons tenté la condensation du dibromo-1-4 butane, préparé à partir du tétrahydrofuranne et de l'acide bromhydrique selon Wilson (6), avec un excès de méthylamine ou d'éthylamine, anhydres sans solvant ou en phase benzénique, et à l'autoclave. Nous n'avons obtenu ainsi que des mélanges de chlorhydrates impurifiables.

Quant à la technique de Keil (7), qui consiste à faire agir le formol sur le dichlorhydrate de tétraméthylènediamine :



en présence de chlorure de calcium, elle nécessite de fortes quantités de ce dernier et l'hydroxyde de calcium qui se forme, quand on alcalinise ensuite, est susceptible d'adsorber la presque totalité de l'amine obtenue.

Après de nombreux essais, nous avons été amené à utiliser la méthode suivante : nous avons condensé le succinate d'éthyle avec la méthyl ou l'éthylamine en présence d'un peu d'hydroxyde de sodium : des auteurs

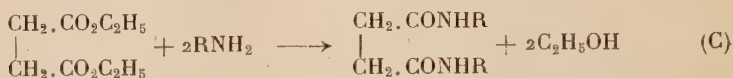
(6) C. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, 48.

(7) W. KEIL, *Zeit. Phys. Chem.*, 1931, 196, 81.

anglais partant du malonate d'éthyle ont ainsi préparé le diéthyl-malonamide symétrique ⁽⁸⁾. Nous avons également obtenu le diméthylsuccinamide à partir de méthylamine et de succinate de méthyle sans catalyseur selon la technique de Backer ⁽⁹⁾.

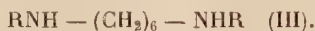
Les diamides formés sont ensuite réduits par l'hydrure de lithium-aluminium dans les conditions où Rice et ses collaborateurs ont réduit les dialcoyloxamides symétriques ⁽¹⁰⁾ : $R.NH.CO.CO.NHR$.

La suite des réactions peut s'écrire théoriquement :

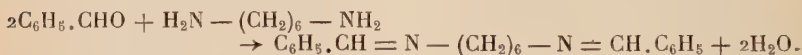


Les rendements sont de l'ordre de 50-60 p. 100 pour la réaction (C) et de 40-60 p. 100 pour la réaction (D).

4° $n = 6$: DÉRIVÉS DE L'HEXAMÉTHYLÈNEDIAMINE :



Nous avons adopté la technique de Boon et Lowe ⁽¹¹⁾ reprise par Klopping et Van der Kerk ⁽¹²⁾ : l'hexaméthylènediamine est condensée avec 2 molécules de benzaldéhyde :



La base de Schiff formée est alcoylée par le sulfate de méthyle ou d'éthyle et le sel d'ammonium quaternaire obtenu est hydrolysé, ce qui régénère le benzaldéhyde et libère la dialcoylhexaméthylènediamine (III).

II. **Préparation des dithiocarbamates de sodium.** — Nous avons employé la méthode de M. Delépine ⁽¹³⁾ qui consiste à faire agir le sulfure de carbone sur l'amine en solution aqueuse ou hydro-alcoolique, à froid en présence d'une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de sodium.

⁽⁸⁾ J. BACKER, R. WEST et M. WHITELEY, *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 366.

⁽⁹⁾ H. BACKER, *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 596.

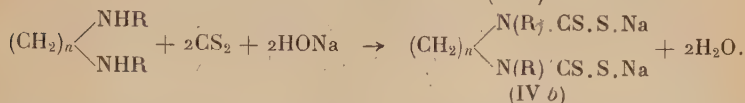
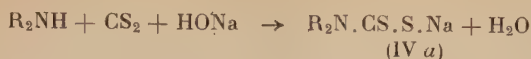
⁽¹⁰⁾ L. RICE, R. ARMLBRECHT, C. GROGAN et E. REID, *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 1750.

⁽¹¹⁾ W. BOON et H. LOWE, U. S. P. n° 2 387 873, 1945 ; *C. A.*, 1946, **40**, 1170.

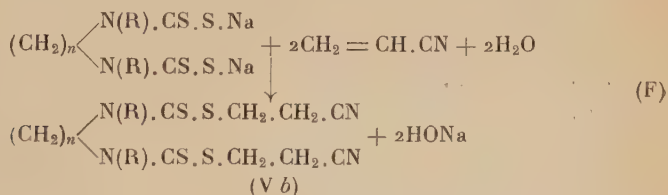
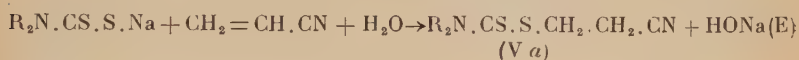
⁽¹²⁾ H. L. KLOPPING et G. VAN DER KERK, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1951, **70**, 949.

⁽¹³⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908 [4], **3**, 643.

Les réactions s'écrivent :

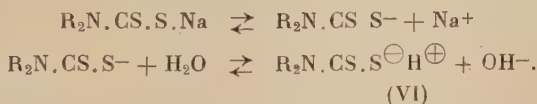


III. *Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates de sodium N-dialcoyles.* — En phase aqueuse, l'addition de quantités équimoléculaires de nitrile acrylique aux dithiocarbamates de sodium (IVa) et (IVb) conduit aux dithiocarbamates de β -cyanoéthyle correspondants (Va et b) :

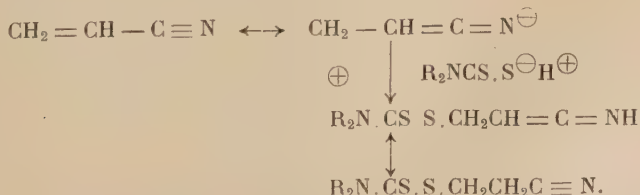


Ces deux réactions ont lieu à un pH toujours supérieur à 10. La réaction (E) conduit à d'excellents rendements en opérant à la température de 10°-20°. Dans le cas de la réaction (F) un chauffage à 40°-50° est nécessaire et les rendements sont moins bons pour les dérivés (Vb) où $n = 2$ (50-60 p. 100) que pour ceux où $n > 2$ (70-80 p. 100).

On peut interpréter le mécanisme de cette réaction en considérant le dithiocarbamate de sodium comme un sel d'acide faible et de base forte, ce qui permet d'écrire les équilibres en solution aqueuse :



L'acide (VI), crypto-ion, se condense au nitrile acrylique, sous une de ses formes mésomères par addition 1-4⁽¹⁴⁾ :

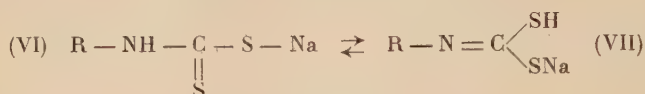


⁽¹⁴⁾ WHELAND, *The theory of Resonance*, 1944, pp. 85, 135, 136. J. Wiley and sons New York.

Deuxième partie.

Action du nitrile acrylique sur les sels de l'acide dithiocarbamique N-monoalcoylé.

Il convient au préalable de rappeler que la présence d'un atome d'hydrogène lié à l'azote implique la formation de deux formes tautomères (VI) et (VII) pour les dithiocarbamates de sodium N-monoalcoylés :



Ces dithiocarbamates sont préparés de la manière indiquée au chapitre précédent.

I. Action du nitrile acrylique sur les dithiocarbamates de sodium N-monoalcoylés. — Si on ajoute 1 mol/g de nitrile acrylique à une solution aqueuse contenant 1 mol/g de N-monoalcoyldithiocarbamate de sodium, à une température comprise entre 0° et 20°, on ne caractérise pas l'ester de β -cyanoéthyle attendu :



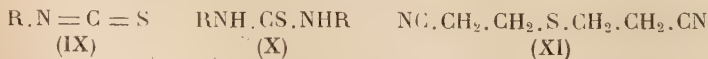
Une chromatographie sur alumine du produit de la réaction permet d'identifier :

— une quantité d'isothiocyanate d'alcoyle (IX) qui correspond à 5 à 10 p. 100 de l'amine mise en jeu ;

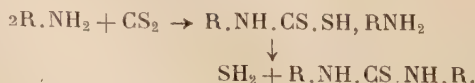
— 20 à 25 p. 100 de l'amine sous forme de dialcoylthiourée symétrique (X) ;

— du thiodipropionitrile (XI) qui provient de 30 à 40 p. 100 du nitrile acrylique engagé ;

— 50 à 60 o/o de N-monoalcoyldithiocarbamate de sodium non transformé.



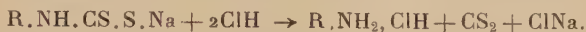
L'isothiocyanate d'alcoyle est identifié après condensation avec l'amine primaire correspondante à l'état de dialcoylthiourée symétrique. Cette dernière est préparée par chauffage à reflux d'une solution dans l'éthanol de N-alcoyldithiocarbamate d'amine :



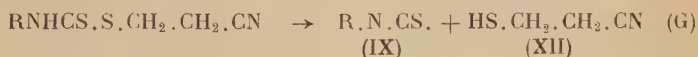
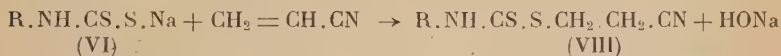
Le thiodipropionitrile est identifié par comparaison avec un échantillon préparé selon Gershbein et Hurd ⁽¹⁵⁾ par condensation de l'hydrogène sulfuré et du nitrile acrylique en présence d'une amine tertiaire comme catalyseur :



Quant au dithiocarbamate non transformé, il est décomposé par l'acide chlorhydrique en sulfure de carbone et chlorhydrate d'amine aisément caractérisables :



Deux mécanismes voisins permettent d'expliquer ces résultats. L'un met en jeu la formation transitoire de N-monoalcoyldithiocarbamate de β -cyanoéthyle (VIII) qui se décomposerait en raison de l'alcalinité du milieu en β -mercaptopropionitrile (XII) et isothiocyanate d'alcoyle (IX). Le composé (XII) se trouvant en présence d'un excès de nitrile acrylique en additionnerait une molécule pour former ainsi le thiodipropionitrile (XI) trouvé :



Quant à la N-N'-dialcoylthiourée elle provient d'une réaction secondaire : le N-monoalcoyldithiocarbamate de sodium est en effet utilisé à l'état brut et il contient encore ainsi une certaine quantité d'amine primaire libre. En effet, si on agite une solution de N-benzylthiocarbamate de sodium (VI) préparée dans les mêmes conditions que précédemment, avec de l'isothiocyanate de benzyle, il se forme de la dibenzylthiourée symétrique, ce qui semble prouver qu'il reste encore de la benzylamine dans cette solution. On a alors :



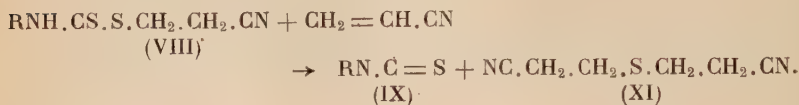
Si nous considérons les différentes proportions des composés obtenus, nous voyons que 15 à 20 p. 100 du dérivé initial (VI) sont passés à l'état d'isothiocyanate (IX) dont une partie s'est transformée en thiourée (X), tandis qu'une proportion double de nitrile acrylique a donné le thiodipropionitrile (XI), ce qui est en accord avec les réactions (G).

A l'appui de ce mécanisme, nous verrons que les dithiocarbamates

(15) L. GERSHBEIN et C. HURD, *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 241.

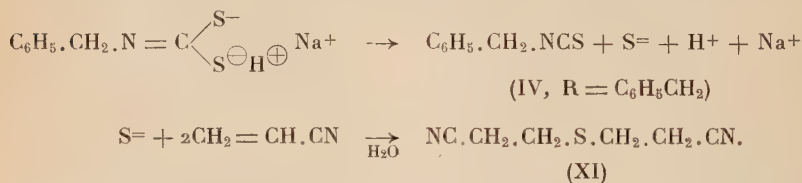
du type (VIII) sont décomposés en milieu alcalin en isothiocyanate d'alcyle (IX) et β -mercaptopropionitrile (XII). Si on effectue cette décomposition en présence de nitrile acrylique, on retrouve, comme précédemment, le thiodipropionitrile (XI).

On a alors :



Toutefois nous n'avons jamais pu isoler dans quelque condition que ce soit d'ester du type (VIII), ce qui ne signifie pas qu'il ne s'en forme pas transitoirement si on se reporte aux propriétés de ce composé, examinées dans la suite de notre travail.

Le second mécanisme possible ne met pas en jeu la formation d'un dérivé intermédiaire. Le dithiocarbamate de sodium sous sa forme tautomère (VII) se réarrangerait en isothiocyanate de benzyle (IX, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) en libérant un ion sulfure. Cet ion serait alors capté par le nitrile acrylique pour former le thiodipropionitrile (XI) :



Les proportions des différents composés obtenus concordent encore avec les équations ci-dessus. D'autre part les synthèses du dérivé (XI) consistent à condenser le nitrile acrylique soit avec l'hydrogène sulfuré en présence de base forte comme catalyseur ⁽¹⁵⁾, soit avec le sulfure de sodium ⁽¹⁶⁾, c'est-à-dire dans les deux cas avec des ions sulfure. On peut également comparer ceci à la préparation des isothiocyanates par action des sels de métaux lourds sur les dithiocarbamates alcalins (VI) où les ions Hg^{2+} et Pb^{2+} jouent également un rôle de mobilisateur d'ion sulfure. Mais il a été montré qu'il se forme un dithiocarbamate de métal lourd intermédiaire ⁽¹⁷⁾. Pour étayer cette hypothèse, il faudrait pouvoir mettre un dithiocarbamate (VI) en présence d'un accepteur de soufre incapable de se condenser à l'acide dithiocarbamique.

De toute façon, il est certain que l'alcalinité du milieu est un

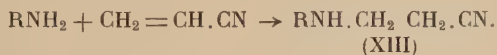
⁽¹⁵⁾ J. P. HOLLIHAM et S. A. MOSS jr., *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 222.

⁽¹⁷⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908 [4], **3**, 641; *C. R. Ac. Sci.*, 1907, **144**, 1125.

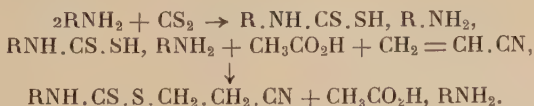
facteur défavorable à la formation de l'ester de β -cyanoéthyle attendu.

II. — *Préparation des N-monoalcoyldithiocarbamates de β -cyanoéthyle.* — De l'étude précédente nous avons conclu que pour obtenir l'ester de β -cyanoéthyle (VIII) il fallait éviter la présence d'ions OH^- ; pour ce faire, nous avons mis à réagir le nitrile acrylique avec un dithiocarbamate d'amine — sel d'acide, faible et de base faible donc peu ionisé — en présence d'acide acétique. Nous avons ainsi utilisé le dithiocarbamate de l'amine primaire — base plus faible qu'une amine tertiaire — R.NH.CS.SH , R.NH_2 obtenu par condensation d'une molécule de sulfure de carbone avec deux molécules d'amine.

Le rôle de l'acide acétique est alors double : c'est, d'une part, un agent tampon du milieu, et il mobilise d'autre part l'amine primaire à l'état d'acétate, peu dissocié, qui n'additionne pas le nitrile acrylique. En effet, l'absence d'acide acétique abaisse notablement le rendement de la réaction : on peut penser qu'il y a alors concurremment formation d'amine N-cyanoéthylée (XIII) :



Nous pouvons ainsi écrire :



Le mécanisme d'addition du nitrile acrylique est analogue à celui étudié dans le cas des dérivés N-dialcoylés dans la partie précédente.

Ces réactions s'effectuent strictement à froid pour éviter la formation de dialcoylthiourées symétriques (X) par décomposition du dithiocarbamate d'amine selon l'équation :



Partie expérimentale.

Matières premières. — DIBENZYLÉTHYLÈNEDIAMINE SYMÉTRIQUE :



La solution commerciale d'éthylènediamine est déshydratée au préalable par entraînement azéotropique avec du benzène. Quand il ne passe plus d'eau, la solution benzénique résiduelle anhydre est titrée par ClH alcoolique en présence de phthaléine.

A 200 cm³ de cette solution 2,32 M (0,46 mol/g) sont ajoutés 98 g (0,92 mol/g) de benzaldéhyde. Ce mélange est porté à reflux dans l'appareil à azéotropie jusqu'à ce que l'on recueille la quantité théorique d'eau, soit 17 cm³.

La solution benzénique ainsi obtenue est alors hydrogénée en présence de nickel de Raney sous 140 kg de pression et à 120°. Le nickel est essoré, lavé au benzène. La phase benzénique est traitée par 250 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 p. 100. Il se forme un précipité qui est essoré, dissous dans de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100 bouillant. On filtre et par refroidissement il recristallise 60 g d'un produit blanc qui est séché sur acide sulfurique sous vide (ne pas sécher sur potasse qui le décompose) et fond vers 140° : c'est le dichlorhydrate de NN'-dibenzyléthylènediamine.

DIMÉTHYLSUCCINAMIDE SYMÉTRIQUE :



52 g de succinate d'éthyle (0,3 mol/g) sont mélangés dans un flacon rodé à 75 g de solution aqueuse à 33 p. 100 de monométhylamine (0,75 mol/g). On ajoute une pastille de soude et agite le tout à la température ordinaire dans une secoueuse pendant 4 heures, temps au bout duquel les deux phases se sont résolues en une seule. On laisse encore 12 heures en contact puis on distille l'eau sous pression réduite. Le résidu solide (20,5 g) est recristallisé dans un mélange de méthanol et d'éther. F : 177° (Backer⁽⁹⁾ indique 175°). Il n'y a pas d'abaissement du point de fusion après mélange avec le produit préparé selon les indications de ce dernier.

DIÉTHYLSUCCINAMIDE SYMÉTRIQUE :



Ce produit a été préparé comme ci-dessus. Solide blanc, recristallisé dans un mélange de méthanol et d'éther. F : 200°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,79 ; H, 9,36 ; N, 16,27. — Tr. : C, 55,91 ; H, 9,19 ; N, 16,60.

RÉDUCTION DU DIMÉTHYLSUCCINAMIDE SYMÉTRIQUE PAR L'HYDRURE DE LITHIUM ALUMINIUM. — Dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, bien sec, muni d'un agitateur mécanique étanche, d'un réfrigérant à reflux avec garde à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, on verse 400 cm³ d'éther anhydre auxquels on ajoute rapidement 20 g d'hydrure de lithium-aluminium (0,6 mol/g) puis sous agitation 28 g de diméthyl-

succinamide symétrique (0,2 mol/g) séché 48 heures sous vide phosphorique. Quand une certaine quantité d'amide est versée l'éther bout. On continue l'addition plus lentement de façon à maintenir un reflux convenable. On chauffe ensuite 12 heures à reflux au bain-marie. Après refroidissement 50 g d'eau (2,8 mol/g) soit un léger excès sont versés goutte à goutte afin que la réaction d'hydrolyse ne soit pas trop violente. On agite une heure encore, la suspension vire du gris au blanc. On essore, lave le précipité plusieurs fois à l'éther. La solution étherée est séchée 24 heures sur potasse et l'éther est distillé sous pression réduite. Le résidu huileux est rectifié sur une pastille de potasse : on obtient ainsi 9 g de N-N'-diméthyltétraméthylènediamine, soit 40 p. 100 de la théorie. $Eb_{20} = 74^{\circ}-76^{\circ}$. Picrate F : 203° .

Anal. : $CH_3NH(CH_2)_4NHCH_3$, $2C_6H_5O_7N_3$; $C_{18}H_{22}O_{14}N_8$. — *Calc.* p. 100 : C, 37,62 ; H, 3,82 ; N, 19,44. — *Tr.* : C, 37,68 ; H, 3,93 ; N, 19,74.

La N-N'-diéthyltétraméthylènediamine est préparée de la même façon avec un rendement brut de 60 p. 100. Cette réaction est également applicable aux N-N'-dialcoyladipamides $R.NH.CO - (CH_2)_4 - CO.NH.R$ ce qui permet d'obtenir ainsi par un autre moyen les N-N'-dialcoylhexaméthylènediamines $R.NH - (CH_2)_6 - NH.R$.

N-DIMÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE :



12 g de diméthylldithiocarbamate de sodium (0,65 mol/g) en solution dans 50 cm³ d'eau sont placés dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, refroidi par un bain de glace. 3,5 g de nitrile acrylique (0,65 mol/g) sont ajoutés peu à peu, sous agitation qui est maintenue encore une heure, puis le mélange réactionnel est abandonné pendant une nuit à la glacière. Le lendemain 6,5 g de précipité sont essorés et recristallisés dans l'éthanol à 96° . F : $37^{\circ}-38^{\circ}$. Harman (1) le décrit comme une huile.

Aiguilles blanches, solubles dans l'éthanol chaud, le benzène, l'acétone et l'éther, peu solubles dans l'éthanol froid et l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau. Les analyses sont portées dans le tableau I.

N-DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE :



19,5 g de N-diéthylldithiocarbamate de sodium (0,11 mol/g) en solution dans 100 cm³ d'eau sont traités par 6 g de nitrile acrylique (0,11 mol/g) comme ci-dessus. Une huile précipite ; par épuisement à l'éther on en extrait 12,5 g qui n'ont pu être ni cristallisés ni distillés.

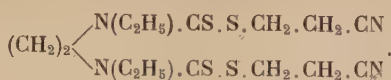
TABLEAU I

Nitriles $R_2N.CS.S.CH_2.CH_2.CN.$

	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
	37°-38°	41,33	41,35	5,74	5,90	16,09	16,46	(a)	$C_6H_{10}N_2S_2$	174
	86°5	44,44	44,71	5,55	5,80	12,96	12,97	(a)	$C_9H_{12}ON_2S_2$	216
	79°5	50,46	50,60	6,54	6,44	13,08	12,91	(a)	$C_9H_{14}N_2S_2$	214

(a) Cristaux blancs, recristallisés dans l'éthanol à 96°, solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

N-N'-DIÉTHYLÉTHYLÈNE *bis*-(DITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE) :

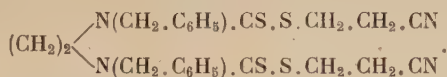


6 g de diéthyléthylènediamine symétrique (0,05 mol/g) sont dissous dans 40 cm³ d'éthanol à 96°, et 4 g de soude (0,1 mol/g) en solution dans le minimum d'eau sont ajoutés. On refroidit dans un bain de glace et on y verse goutte à goutte 8 g de sulfure de carbone (0,11 mol/g) sous agitation mécanique. Il se forme 13 g d'un précipité blanc qui est essoré, lavé à l'éthanol, séché, puis dissous dans 75 cm³ d'eau et traité par 6 g (0,11 mol/g) de nitrile acrylique.

On maintient alors sous agitation 5 heures à 50°, puis après refroidissement on essore 7,5 g d'un solide blanc, qui est recristallisé dans l'éthanol à 60°. F : 102°. Les analyses sont portées dans le tableau II.

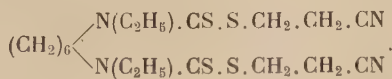
Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol chaud et le benzène, moins solubles dans l'éthanol froid, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

N-N'-DIBENZYLÉTHYLÈNE *bis*-(DITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE) :



31,3 g de chlorhydrate de dibenzyléthylènediamine symétrique (0,1 mol/g) sont dissous dans 300 cm³ d'éthanol et neutralisés par la soude alcoolique en présence de phthaléine. Le chlorure de sodium qui précipite est essoré, et le filtrat mis au bain de glace est additionné simultanément de 8 g de soude (0,2 mol/g) dissous dans 20 cm³ d'eau, et de 16 g de sulfure de carbone (0,2 mol/g). Le précipité formé est essoré et traité comme précédemment par le nitrile acrylique à 50° : on obtient ainsi des cristaux blancs qui sont recristallisés dans l'éthanol à 96°, insolubles dans l'eau et solubles dans le benzène. F : 119°5.

N-N'-DIÉTHYLHEXAMÉTHYLÈNE *bis*-(DITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE) :



11,5 g de diéthylhexaméthylènediamine symétrique (0,06 mol/g) sont dissous dans 100 cm³ d'éthanol à 96°, auquel on a ajouté une solution de 5,2 g de soude (0,12 mol/g) dans le minimum d'eau. 10 g de sulfure de carbone (0,12 mol/g) sont versés goutte à goutte sous agitation mécanique. L'agitation est maintenue encore 2 heures : aucun préci-

TABLEAU II



R	n	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
CH ₃ —	2	151°	41,6	41,03	5,24	5,54	16,18	16,46	(a)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ S ₄	346,3
C ₂ H ₅ —	2	102°	44,92	45,02	5,88	6,06	14,97	15,06	(b)	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ S ₄	374,4
C ₆ H ₅ CH ₂ —	2	119°5	57,82	57,32	5,26	5,21	11,24	11,15	(a)	C ₁₀₄ H ₈₆ N ₄ S ₄	498,4
CH ₃ —	3	93°	43,33	43,77	5,60	5,65	15,55	15,68	(a)	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ S ₄	360,3
C ₂ H ₅ —	3	56°	46,39	46,76	6,23	6,32	14,43	13,80	(a)	C ₁₅ H ₂₄ N ₄ S ₄	388,4
CH ₃ —	4	156°	44,92	44,87	5,88	6,01	14,97	14,53	(a)	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ S ₄	374,4
C ₂ H ₅ —	4	141°	47,75	47,77	6,51	6,51	13,92	13,59	(a)	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ S ₄	402,4
CH ₃ —	6	72°5	47,75	47,65	6,51	6,50	13,92	13,62	(a)	C ₁₆ H ₂₆ N ₄ S ₄	402,4
C ₂ H ₅ —	6	93°5	50,22	50,72	7,03	7,21	13,02	13,06	(a)	C ₁₈ H ₃₀ N ₄ S ₄	430,4

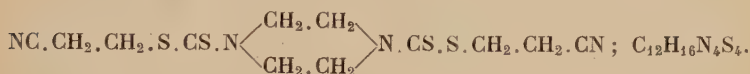
(a) Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol et le benzène, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther de pétrole. Recristallisés dans l'éthanol à 96°.

(b) Cristaux blancs, recristallisés dans l'éthanol à 60°.

pit  ne se forme. L'éthanol est alors évaporé sous pression réduite et le résidu pâteux jaunâtre obtenu est essoré, lavé à l'éthanol et dissous dans 100 cm³ d'eau, puis traité par le nitrile acrylique comme ci-dessus.

Il se forme 20 g de cristaux blancs qu'on recristallise dans l'éthanol à 96  en grattant les parois du récipient pour amorcer la cristallisation. F 93 5. Les analyses de ces dérivés sont portées dans le tableau II.

N-N'-DIÉTHYLÈNE *bis*-(DITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE) :



14 g de N-N'-diéthylène *bis*-dithiocarbamate de sodium (0,05 mol/g) ⁽¹⁸⁾ sont dissous dans 150 cm³ d'eau, et placés dans un bain de glace. 5,3 g (0,1 mol/g) de nitrile acrylique sont alors ajoutés sous agitation mécanique. Cette dernière est maintenue 5 heures, puis on laisse la nuit en contact. Le lendemain on essore 7 g de cristaux blancs qu'on recristallise dans l'éthanol à 96 . F : 140 .

Anal. : Calc. p. 100 : C, 41,85 ; H, 4,65 ; N, 16,27. — Tr. : C, 42,00 ; H, 4,64 ; N, 15,97.

ACTION DU NITRILE ACRYLIQUE SUR LE N-BENZYL-DITHIOCARBAMATE DE SODIUM. — Une solution de N-benzyl-dithiocarbamate de sodium dans 50 cm³ d'eau, préparée à partir de 10,7 g de benzylamine (0,1 mol/g), 7,6 g de sulfure de carbone (0,1 mol/g) et 4 g de soude (0,1 mol/g) est traitée à froid et sous agitation par 5,3 g de nitrile acrylique (0,1 mol/g). L'agitation est maintenue pendant 5 heures. Il se forme un précipité pâteux qui est laissé la nuit en contact avec la phase aqueuse, puis qui est extrait à l'éther. On obtient alors trois phases :

1  une phase solide (1,5 g) qui, essorée, est fusible à 148  après recristallisation dans l'éthanol à 96 . Le point de fusion du mélange avec la dibenzylthiourée symétrique n'est pas abaissé ;

2  une phase éthérée qui est séchée 24 heures sur sulfate de sodium sec puis évaporée : le résidu huileux chromatographié sur alumine permet d'isoler trois composés ;

a) une première fraction (0,5 g)  lu e par le benzène avec 10 p. 100 d'éther de pétrole est constituée par l'isothiocyanate de benzyle, identifié par formation de dibenzylthiourée symétrique après condensation avec la benzylamine ;

b) une seconde fraction (2,5 g)  lu e par le même mélange de sol-

⁽¹⁸⁾ R. DAMIENS et R. DELAAY, C. R. Ac. Sci., 1953, 236, 931.

vants que la première et qui la suit immédiatement est formée par du thiodipropionitrile $\text{NCCH}_2\text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ identifié à l'état d'acide β - β' -thiodipropionique après hydrolyse dudit nitrile par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Il n'y a pas d'abaissement des points de fusion après mélange avec les composés préparés selon les techniques décrites dans la littérature ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁹⁾, soit la condensation du nitrile acrylique avec l'hydrogène sulfuré en présence de triméthylamine, puis l'hydrolyse du nitrile obtenu par la méthode ci-dessus ;

c) une troisième fraction (1,1 g) éluee par le chloroforme est encore de la dibenzylthiourée symétrique ;

3^o la phase aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 1, au papier universel. On observe un dégagement d'hydrogène sulfuré et un précipité se forme ; il ne tarde pas à se décomposer avec libération de sulfure de carbone insoluble. Après décantation, le résidu est fortement alcalinisé, l'huile qui se relargue est extraite à l'éther. La phase étherée est décantée, reprise par l'acide chlorhydrique dilué, puis évaporée à sec. On obtient ainsi 6 g d'un solide qui après recristallisation dans l'éthanol à 96° fond à 248°. Le point de fusion du mélange avec le chlorhydrate de benzylamine n'est pas abaissé.

La phase aqueuse contenait donc un résidu de N-benzylthiocarbamate de sodium non décomposé, que l'acide chlorhydrique a détruit en sulfure de carbone et chlorhydrate de benzylamine.

N-MONOBENZYLDITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE :



10 g d'acide acétique (0,15 mol/g) et 9 g de nitrile acrylique (0,15 mol/g) sont ajoutés à 50 cm³ d'eau et refroidis par un bain de glace. 48 g de N-benzylthiocarbamate de benzylamine (0,15 mol/g) brut sont mis en suspension dans 500 cm³ d'éthanol à 96° et ajoutés peu à peu sous agitation mécanique à la phase aqueuse. L'agitation est maintenue jusqu'à obtention d'une solution limpide (environ 6 heures). 500 cm³ d'eau sont alors ajoutés. Il se forme un précipité huileux qui se prend en masse après un repos de 24 heures à la glacière. Par recristallisation dans l'éthanol aqueux ou mieux dans un mélange acide acétique-eau, on obtient 48 g de N-benzylthiocarbamate de β -cyanoéthyle. F : 54°.

Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol, le benzène, l'acide acétique, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

Les analyses de ce composé sont portées dans le tableau III.

Le N- β -phényléthylthiocarbamate de β -cyanoéthyle est préparé de la même façon.

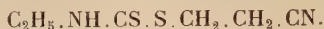
(19) W. NEKRASSOW, J. Prakt. Chem., 1927 [2], 117, 211.

TABEAU III

Nitriles R.NH.CS.S.CH₂.CH₂.CN.

R	T	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
CH ₃ —	38°	37,59	37,22	5,04	5,16	17,5	16,7	(a)	C ₅ H ₈ N ₂ S ₂	160,13
C ₂ H ₅ —	91°	41,38	41,56	5,79	5,87	16,09	15,15	(b)	C ₆ H ₁₀ N ₂ S ₂	174,16
C ₆ H ₅ CH ₂ —	54°	55,93	56,19	5,12	4,96	11,86	11,44	(c)	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ S ₂	236,2
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ —	54°	57,59	57,84	5,64	5,66	11,20	11,07	(d)	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S ₂	250,2

- (a) Cristaux blancs, se solidifiant avec difficulté quand ils sont fondus, recristallisables dans l'éthanol aqueux en grattant les parois pour amorcer, solubles dans l'éthanol et le benzène, peu solubles dans l'eau et l'éther de pétrole.
 (b) Cristaux blancs, mêmes solubilités que ci-dessus, recristallisables facilement dans l'éthanol aqueux.
 (c) Mêmes caractères que ci-dessus, recristallisables dans l'éthanol aqueux ou dans un mélange eau-acide acétique.
 (d) Mêmes caractères que ci-dessus, recristallisables dans un mélange benzène-éther de pétrole.

N-MONOÉTHYLDITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE :

45 g de solution aqueuse à 33 p. 100 de monoéthylamine (0,3 mol/g) sont additionnés de 100 cm³ d'éthanol à 96° et placés dans un bain de glace. 13 g (0,15 mol/g) de sulfure de carbone sont alors ajoutés goutte à goutte sous agitation mécanique. Quand la réaction est terminée, cette solution est versée peu à peu dans un mélange de 10 g d'acide acétique (0,15 mol/g) et de 9 g de nitrile acrylique (0,15 mol/g).

On agite 2 à 3 heures puis on ajoute 300 cm³ d'eau et met la nuit à la glacière. Le lendemain les aiguilles blanches qui se sont formées sont recristallisées dans l'éthanol à 30°. F : 91° (Rend : 24 g).

Les analyses de ce produit sont portées sur le tableau III.

Le N-méthyldithiocarbamate de β -cyanoéthyle est préparé de façon identique.

CHAPITRE II

Étude chimique des dithiocarbamates
de β -cyanoéthyle.

La molécule des dithiocarbamates de β -cyanoéthyle comporte deux fonctions très réactives :

— *une fonction ester dithiocarbamique* particulièrement fragile en milieu alcalin surtout dans le cas des dérivés N-monoalcoylés, puisque nous avons vu qu'il fallait user d'un artifice pour préparer ces derniers ;

— *une fonction nitrile* susceptible de conduire à de nombreux composés. Ce sont les propriétés de ces deux groupements fonctionnels que nous avons étudiées.

En milieu acide ou neutre l'ester dithiocarbamique est particulièrement stable et nous avons observé les réactions habituelles des nitriles, ce qui nous a permis l'introduction sur la molécule de groupements fonctionnels divers tels qu'amidoximes et amidines, acides et leurs dérivés (esters, amides, etc.).

En milieu alcalin, par contre, les substituants à l'azote jouent un grand rôle et selon les cas c'est l'une ou l'autre fonction qui est attaquée la première.

Cette étude chimique des dithiocarbamates de β -cyanoéthyle comportera 3 parties :

1^o Action des acides minéraux sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle.

2^o Action des réactifs alcalins sur les esters de β -cyanoéthyle et leurs dérivés.

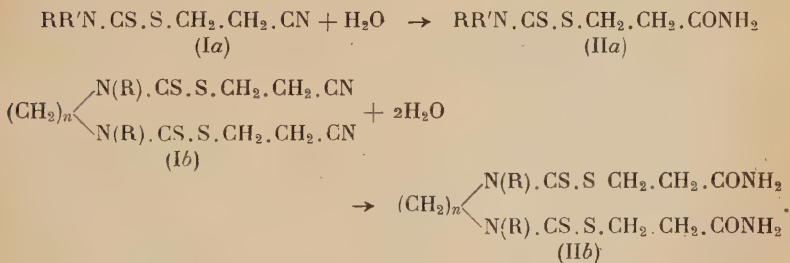
3^o Préparation des amidines correspondantes.

Première partie.

Action des acides minéraux sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle.

L'acide sulfurique concentré et froid permet l'hydratation du nitrile en amide tandis que l'acide sulfurique ou chlorhydrique dilué et chaud conduit à l'acide correspondant.

I. *Hydratation de la fonction nitrile.* — Quel que soit le substituant à l'azote, l'acide sulfurique concentré et froid dissout les nitriles (I). L'addition d'eau précipite de cette solution les amides correspondants (II) :

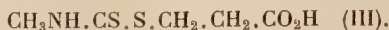


Il se forme vraisemblablement ainsi que l'indique J. Bougault ⁽²⁰⁾ un composé d'addition intermédiaire qui est détruit par l'eau. La réaction est quantitative ce qui montre bien la stabilité de la fonction ester dithiocarbamique en milieu acide fort. Il nous semble intéressant de rapprocher de ceci les observations de G. Nachmias ⁽²¹⁾ qui traite des dithiocarbamates de α -cyanométhyle du type $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{CH}_2.\text{CN}$ par l'acide sulfurique concentré froid et obtient les acides correspondants sans formation d'amides $\text{R}_2\text{N}.\text{CS}.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$.

⁽²⁰⁾ J. BOUGAULT, *J. de Pharm. et de Chim.*, 1914 [7], 10, 297.

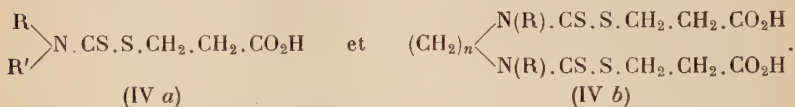
⁽²¹⁾ C. NACHMIAS, *Thèse ingénieur-docteur*, Paris, 1951 ; *Ann. Chim.*, Paris, 1952, 7, 584.

Cependant, nous avons observé une exception dans la série étudiée, c'est celle du N-méthyldithiocarbamate de β -cyanoéthyle (Ia, R = CH₃, R' = H) qui conduit dans ces conditions à l'acide (III) et non à l'amide (IIa) :



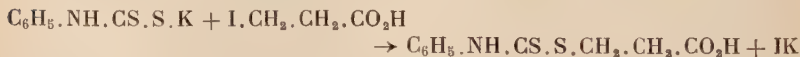
D'autre part, le N-N'-dibenzyl *bis*-(dithiocarbamate de β -cyanoéthyle) (Ib, R = C₆H₅CH₂) est inattaqué par l'acide sulfurique seul ; il faut lui adjoindre un volume égal d'acide acétique pour obtenir le *bis*-amide désiré (IIb, R = C₆H₅CH₂).

II. Hydrolyse de la fonction nitrile. — L'acide sulfurique au demi en volume à 100° ou l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 à l'ébullition hydrolysent les nitriles (I) en acides correspondants :

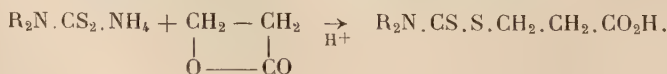


Les rendements de cette réaction sont généralement bons (70-80 p. 100) sauf dans le cas du N-benzyl dithiocarbamate de β -cyanoéthyle (Ia, R = C₆H₅CH₂, R' = H). Néanmoins on observe toujours un léger dégagement d'hydrogène sulfuré et un jaunissement de la solution, dus probablement à une décomposition partielle des produits par la chaleur. Ces acides (IV) sont solubles dans les alcalis et les carbonates alcalins à froid. Les sels alcalins des acides N-monoalcoylés (IVa, R' = H) sont peu stables en solution.

Trois de ces acides (IVa) ont été décrits l'un par Holmberg ⁽²²⁾ qui l'a obtenu en faisant réagir l'acide β -iodopropionique sur le N-phényl dithiocarbamate de potassium :



et les deux autres par Gresham et ses collaborateurs ⁽²³⁾ qui ont condensé des dithiocarbamates d'ammonium et la β -propiolactone :

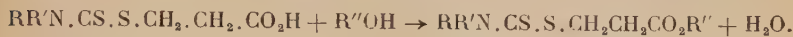


Ces acides sont aisément estérifiables : avec un excès d'alcool et en présence d'acide sulfurique comme déshydratant ; on obtient des rendements de l'ordre de 80 p. 100.

⁽²²⁾ B. HOLMBERG, *Ber.*, 1914, 47, 159.

⁽²³⁾ T. GRESHAM, J. JANSEN et F. SHAVER, *J. A. C. S.*, 1948, 70, 1001.

Les esters éthyliques sont des huiles ou des solides à bas point de fusion, difficilement purifiables : ils se décomposent par chauffage et ne sont pas distillables même sous pression réduite (1 mm Hg) :

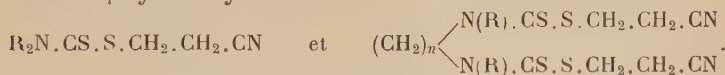


Deuxième partie.

Action des réactifs alcalins sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle et leurs dérivés.

Nous étudierons d'une part l'action des alcalis fixes tels que la soude, puis l'action des bases organiques susceptibles de réagir avec les fonctions nitrile, ester ou acide pour former des amidoximes ou des hydrazides : nous verrons que, selon les cas, ces bases conduiront aux dérivés attendus ou détruiront la fonction ester dithiocarbamique : on obtient alors les produits de réaction de ces bases avec les composés résultant de cette coupure.

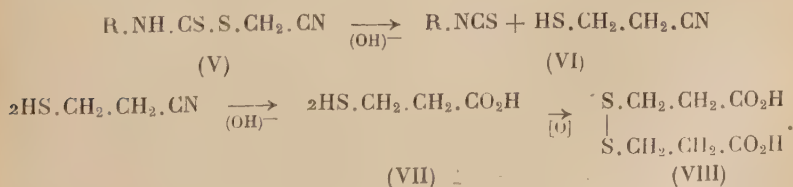
1. Action des alcalis fixes sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle
— Les alcalis fixes sont sans action à froid sur les N-dialcoyldithiocarbamates de β -cyanoéthyle :



À chaud la molécule est détruite mais cette décomposition peut être imputée aussi bien à la chaleur qu'à l'alcalinité du milieu.

Les N-monoalcoyldithiocarbamates de β -cyanoéthyle (V) sont détruits à froid par la soude en solution aqueuse. La chromatographie sur alumine des produits de cette réaction permet d'isoler d'une part de l'isothiocyanate d'alcoyle (VI) et un peu de nitrile (V) non transformé, tandis qu'on peut, d'autre part, caractériser de l'acide β -mercaptopropionique (VII) sous forme d'acide β - β' -dithiodipropionique (VIII) après oxydation par l'iode. Cet acide proviendrait de l'hydrolyse du β -mercaptopropionitrile.

On aurait ainsi :



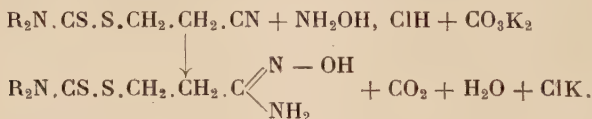
Nous supposons la coupure de la fonction ester dithiocarbamique antérieure à l'hydrolyse de la fonction nitrile car, si nous retrouvons un peu de composé initial (V) nous n'avons pas isolé, même à l'état de traces, l'acide $R.NH.CS.S.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Si on opère en présence de nitrile acrylique, celui-ci se fixe sur le β -mercaptopropionitrile dès sa formation et on peut caractériser ainsi du thiodipropionitrile $NC.CH_2.CH_2.S.CH_2.CH_2.CN$.

M. Delépine ⁽²⁴⁾ a observé également la décomposition d'esters de l'acide dithiocarbamique N-monoalcoylé en thiols et isothiocyanates, mais la réaction a toujours lieu à chaud et en tube scellé. Par ailleurs, Hoffmann ⁽²⁵⁾ prépare certains de ces esters par condensation d'un mercaptan et d'un isothiocyanate, réaction inverse de la précédente :



II. Action de l'hydroxylamine sur les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle. — L'hydroxylamine s'additionne aux N-dialcoyldithiocarbamates de β -cyanoéthyle (Ia, $R=R'$) et conduit — comme prévu — aux amidoximes correspondants, selon Tiemann et Krüger ⁽²⁶⁾ :



Nous avons ainsi obtenu des dérivés cristallins très instables qui verdissent à l'air et se décomposent par chauffage même léger ; il en résulte des difficultés parfois insurmontables de purification par recristallisation, et nous avons été obligée dans certains cas d'effectuer les analyses élémentaires sur des composés bruts.

Quant aux dérivés *bis*(IIb), nous avons pu constater ou qu'il se produisait une décomposition de la molécule avec formation de soufre ou, si les conditions de la réaction étaient plus douces, nous retrouvions les matières premières inaltérées.

III. Action de l'hydrate d'hydrazine sur les esters de l'acide S-(thiocarbamoyl) β -mercaptopropionique. — En opposant les esters éthyli-

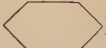
⁽²⁴⁾ M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1902 [3], **27**, 812 ; *Ann. Chim.*, 1903, **29**, 102.

⁽²⁵⁾ W. HOFMAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1869 [2], **12**, 362.

⁽²⁶⁾ F. TIEMANN et P. KRUGER, *Ber.*, 1884, **17**, 1685.

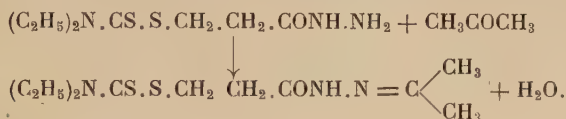
ques (IX) à l'hydrate d'hydrazine — préparation habituelle des hydrazides d'acide — nous avons observé des résultats différents selon les valeurs R et R' :



1° $RR'N = (CH_3)_2N$, ou $(C_2H_5)_2N$, ou N. — Le passage de l'ester éthylique (IX) à l'hydrazide (X) se fait comme prévu, à froid, en milieu hydroalcoolique et en présence d'un excès d'hydrate d'hydrazine :



Pour $R = C_2H_5$, l'hydrazide (X) est huileux et est caractérisé à l'état d'hydrazone cristallisée après condensation avec l'acétone :

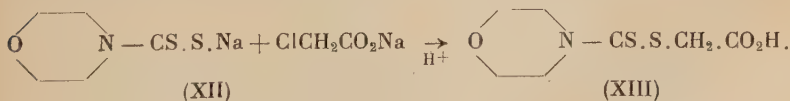


2° $\begin{array}{l} R \\ R' \end{array} \rangle N = O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N$. — Dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, on obtient le thiosemicarbazide correspondant :



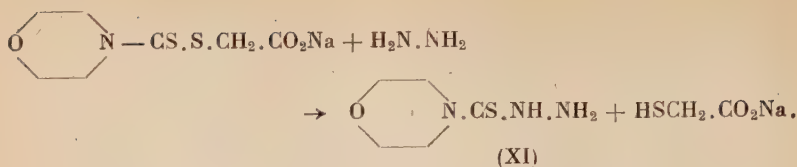
Nous l'avons identifié par l'analyse élémentaire et par comparaison avec le produit préparé selon la méthode que Jensen ⁽²⁷⁾ a employée pour obtenir le diméthyl-4 et le diéthyl-4 thiosemicarbazide et qui comporte les stades suivants :

a) On condense le dithiocarbamate de sodium correspondant (XII) avec le monochloracétate de sodium puis on acidifie : on obtient ainsi l'acide S-[N-cyclooxydiéthyléthiencarbamoyl] thioglycolique (XIII) ⁽²¹⁾ :



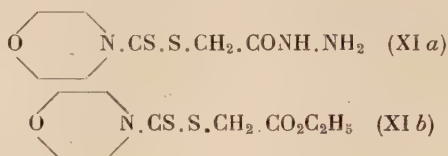
b) Cet acide est alors neutralisé par la soude, puis traité par l'hydrate d'hydrazine à chaud. Il se forme le thiosemicarbazide attendu (XI) à côté de thioglycolate de sodium :

⁽²⁷⁾ K. A. JENSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1941, 159, 189.



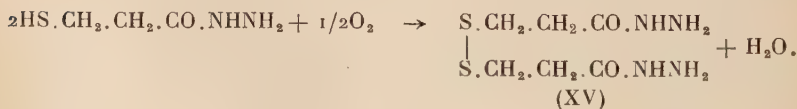
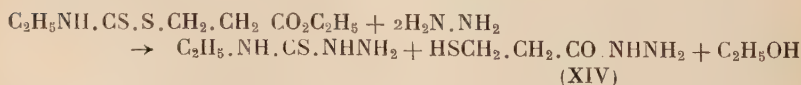
Les constantes physiques de ce produit coïncident bien avec celles du composé précédemment isolé.

Remarquons que G. Nachmias ⁽²¹⁾ a décrit la préparation de l'hydrazide (XIa) par action, à froid de l'hydrazine sur l'ester (XIb), expérience qui dans ce cas ne semble donc pas conduire au même résultat que le nôtre.



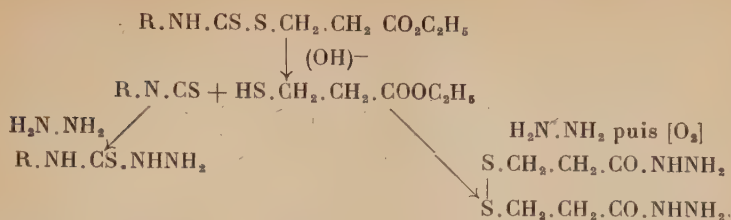
3° $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$. — L'ester N-éthyl (IX, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$) est scindé par l'hydrazine au niveau de la fonction ester dithiocarbamique. Nous avons pu caractériser l'éthyl-4 thiosemicarbazide d'une part et l'hydrazide de l'acide β -mercaptopropionique (XIV) de l'autre. Ce dernier s'oxyde spontanément à l'air en dihydrazide de l'acide β - β' -dithiodipropionique (XV).

On peut écrire globalement :



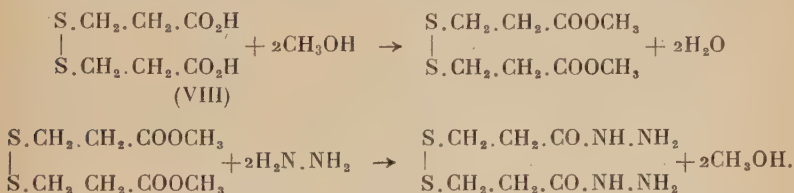
Si on oppose 1 mol/g d'hydrate d'hydrazine à 1 mol/g de cet ester (IX), on retrouve la moitié de ce dernier inattaqué à côté des produits ci-dessus.

Le mécanisme de cette réaction apparaît donc comme étant le suivant : la fonction ester dithiocarbamique se scinde en présence d'ions OH^- en isothiocyanate d'alcoyle et β -mercaptopropionate d'éthyle. Chacun des deux composés produits réagit avec l'hydrazine : l'isothiocyanate se transforme en thiosemicarbazide et le β -mercaptopropionate d'éthyle en hydrazide qui s'oxyde spontanément à l'air.



Pour identifier ces composés nous en avons réalisé la synthèse : l'éthyl-4 thiosemicarbazide a été préparé par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'isothiocyanate d'éthyle à froid ⁽²⁸⁾.

Quant au composé (XV) non décrit jusqu'ici à notre connaissance, nous l'avons obtenu à partir de l'acide β - β' -dithiodipropionique (VIII), que nous avons estérifié par le méthanol en présence d'acide sulfurique. L'ester méthylique opposé à l'hydrate d'hydrazine à froid, conduit immédiatement au dihydrazide attendu (XV).



La mesure du poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique confirme le doublement de la molécule (XV).

IV. Action de la phénylhydrazine sur les acides S-[N-monoalcoylthiocarbamoyl] β -mercaptopropioniques et leurs esters. — La phénylhydrazine est une base beaucoup plus faible que l'hydrazine puisque son pK_a est de 6,21 tandis que celui de cette dernière est de 7,9. Nous avons donc examiné si les esters dithiocarbamiques qui étaient scindés par l'une l'étaient également par l'autre.

A froid, la phénylhydrazine est sans action sur les esters du type (IVa) et (IXa) :



A chaud les esters (IXa) sont scindés et on isole du phényl-1 alcoyl-4 thiosemicarbazide :

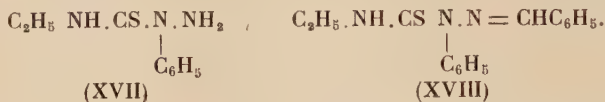


Pour démontrer la formation de cet isomère, nous avons condensé l'isothiocyanate d'éthyle et la phénylhydrazine.

⁽²⁸⁾ M. FREUND, *Ber.*, 1896, 29, 2486.

1° A FROID COMME L'INDIQUE DIXON ⁽²⁹⁾ ET EN QUANTITÉS STRICTEMENT ÉQUIMOLÉCULAIRES. — Nous avons ainsi obtenu le produit décrit par cet auteur, mais nous pensons — comme il est indiqué dans le *Beilsten Handbuch der Organische Chemie* ⁽²⁹⁾ — qu'il se forme dans ces conditions le phényl-2 éthyl-4 thiosemicarbazide (XVII).

En effet ce dérivé se condense à 100° avec le benzaldéhyde pour donner la benzyldène-1 phényl-2 éthyl-4 thiosemicarbazone (XVIII) :



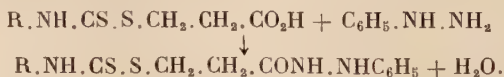
Dans ces conditions, seuls les thiosemicarbazides non substitués en position 1 réagissent ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾.

D'autre part, l'ion Ni^{2+} forme avec le composé (XVII) un complexe vivement coloré, également caractéristique des thiosemicarbazides à — NH_2 libre ⁽³²⁾.

2° A CHAUD ET EN PRESENCE D'UN LÉGER EXCÈS D'ISOTHIOCYANATE. — On obtient alors l'isomère 1-4 dialcoylé cherché : en effet il ne réagit plus avec le benzaldéhyde à 100°, ne donne plus de complexe avec les sels de nickel et est identique au produit (XVI). Ce composé n'est pas décrit à notre connaissance dans la littérature chimique.

Ceci correspond aux observations de Busch et Reinhardt ⁽³¹⁾ qui sont arrivés à des conclusions analogues aux nôtres en condensant, soit à chaud, soit à froid, des isothiocyanates de phényle et des phénylhydrazines diversement substitués sur le noyau.

Les esters dithiocarbamiques (IVa) sont moins sensibles à l'action de la phénylhydrazine, puisqu'en phase benzénique au reflux ⁽³³⁾ on obtient aisément le phénylhydrazide d'acide correspondant :



Ceci est explicable par le fait que la fonction acide apporte des ions H^+ dans le milieu.

⁽²⁹⁾ A. DIXON, *J. Chem. Soc.*, 1889, **55**, 302 ; *Beilst*, **15**, 278-283.

⁽³⁰⁾ M. BUSCH et H. HOLZMANN, *Ber.*, 1901, **34**, 320 ; M. BUSCH, *J. Prakt. Chem.*, 1931, **130**, 342.

⁽³¹⁾ M. BUSCH, *Ber.*, 1909, **42**, 4596 ; M. BUSCH et J. REINHARDT, *Ber.*, 1909, **42**, 4599.

⁽³²⁾ K. A. JENSEN et E. RANCKE MADSEN, *Z. an. Chem.*, 1934, **219**, 243.

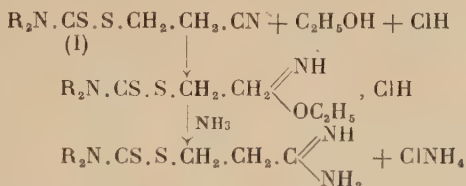
⁽³³⁾ D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1599 ; G. H. STEMPEL et G. S. SCHAFFEL, *J. A. C. S.*, 1942, **64**, 470.

Troisième partie.

Préparation d'amidines.

Pour préparer des amidines à partir des dithiocarbamates de β -cyanoéthyle, nous ne devons pas perdre de vue la thermolabilité de ces composés. Aussi les méthodes proposées par Oxley, Short et leurs collaborateurs⁽³⁴⁾ qui nécessitent un chauffage plus ou moins prolongé entre 130 et 200° selon les cas, étaient-elles à éliminer. La seule technique susceptible de ne pas altérer nos produits était celle de Pinner⁽³⁵⁾, méthode qui en raison de l'emploi d'ammoniaque en limite l'application aux dérivés N-dialcoylés, puisque les dérivés N-monoalcoylés sont décomposés en milieu alcalin même à froid.

On passe du nitrile (I) au chlorhydrate d'iminoester, par action de l'acide chlorhydrique sec en présence d'éthanol anhydre, puis l'ammoniac en solution dans l'éthanol permet d'arriver à l'amidine désirée :



L'isolement des quelques amidines préparées est très laborieux. Nous avons pu en séparer deux sous forme d'iodhydrates analytiquement purs mais avec de très faibles rendements. D'autres ont été caractérisées à l'état de picrates difficilement purifiables, ou n'ont pu être isolées (dérivés *bis*).

Les deux iodhydrates d'amidines donnent les réactions analytiques de cette fonction : en particulier l'iode en milieu alcalin précipite des iodamidines⁽³⁶⁾ et l'acétate mercurique des mercuriamidines⁽³⁷⁾.

(34) M. PARTRIDGE et W. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 390 ; P. OXLEY, M. PARTRIDGE et W. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1110 ; P. OXLEY et W. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1946, 147 ; *J. Chem. Soc.*, 1947, 197 ; *J. Chem. Soc.*, 1949, 2097.

(35) R. L. SHRINER et F. W. NEUMANN, *Chem. Rev.*, 1944, **35**, 351 ; A. PINNER, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Berlin, 1892 ; *Synthèses organiques*, vol. coll. trad. franç. ; vol. I, p. 204 (1935), vol. II, p. 223 (1949).

(36) J. BOUGAULT, *J. pharm. et chim.*, 1917, **16**, 23 ; J. BOUGAULT et P. ROBIN, *C. R. Ac. Sci.*, 1920, **171**, 38 ; *C. R. Ac. Sci.*, 1921, **172**, 452 ; P. ROBIN, *Ann. Chim.*, 1920, **16**, 122 ; *C. R. Ac. Sci.*, 1921, **173**, 1085.

(37) F. STEPHAN, *Analyt. Chem.*, 1952, **24**, 180.

Partie expérimentale.

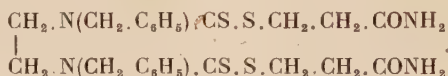
S-(N-CYCLOPENTAMÉTHYLÈNETHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDE :



1,25 g de N-cyclopentaméthylène dithiocarbamate de β -cyanoéthyle finement pulvérisé est traité par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré à 0°. On laisse 5 minutes en contact dans un bain de glace, puis on ajoute 15 cm³ d'eau glacée : 1 g d'aiguilles blanches précipite. On essore, lave rapidement avec une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100 et recristallise dans l'eau. F : 116°.

Aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et l'éthanol. Les analyses sont portées dans le tableau IV.

S-(N-N'-DIBENZYLÉTHYLÈNEBISTHIOCARBAMOYL) DI β -MERCAPTOPROPIONAMIDE SYMÉTRIQUE :



0,5 g de N-N'-dibenzyléthylène bis-(dithiocarbamate de β -cyanoéthyle) est traité à 0° par 10 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique. On laisse en contact 2 minutes, puis on dilue avec 30 cm³ d'eau glacée. Il se sépare 0,4 g de cristaux qui sont essorés et recristallisés dans un mélange acide acétique-eau. F : 131°.

Cristaux blancs solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'éthanol et l'eau. Les analyses et les constantes de cet amide sont reportées sur le tableau V.

S-(N-N'-DIÉTHYLÈNEBISTHIOCARBAMOYL) DI β -MERCAPTOPROPIONAMIDE SYMÉTRIQUE :





Ce produit est préparé comme il a été décrit ci-dessus. On obtient des aiguilles blanches, qu'on recristallise dans l'eau, solubles dans l'éthanol. F : 231°5.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 37,89 ; H, 5,30 ; N, 14,7. — Tr. : C, 38,03 ; H, 5,34 ; N, 14,1.

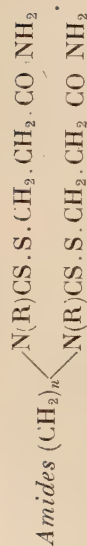
TABEAU IV

Amides RR'N.CS.S.CH₂.CH₂.CO.NH₂.

R	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{N} - \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$										
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{N} - \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	121°	37,50	37,74	6,29	6,22	14,58	14,59	(a)	C ₆ H ₁₂ ON ₂ S ₂	192,17
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{N} - \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	106°	43,63	43,65	7,32	7,03	12,72	12,40	(a)	C ₈ H ₁₆ ON ₂ S ₂	220,22
	138°5	41,02	41,06	6,03	6,00	11,96	11,50	(a)	C ₈ H ₁₄ O ₂ N ₂ S ₂	243,2
	116°	46,54	46,74	6,94	6,96	12,06	12,05	(a)	C ₉ H ₁₆ ON ₂ S ₂	232,23
C ₆ H ₅ NH—	118°	37,50	37,51	6,29	6,46	14,58	14,60	(a)	C ₈ H ₁₂ ON ₂ S ₂	192,17
C ₆ H ₅ CH ₂ NH—	157°-158°	51,93	52,20	5,55	5,59	11,02	10,75	(a)	C ₁₁ H ₁₄ ON ₂ S ₂	254,24
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH—	139°	53,72	53,62	6,01	5,77	10,44	9,94	(a)	C ₁₂ H ₁₆ ON ₂ S ₂	268,26

(a) Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol, recristallisables dans l'eau.

TABLEAU V



R.	n	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
CH ₃ —	2	233°5	37,69	37,71	5,80	5,94	14,66	14,34	(a)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ N ₄ S ₄	382,3
C ₂ H ₅ —	2	191°	40,97	40,23	6,39	6,30	13,65	12,94	(b)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ N ₄ S ₄	410,3
C ₆ H ₅ CH ₂ —	2	131°	53,93	53,73	5,66	5,68	10,48	10,10	(c)	C ₂₄ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₄	534,5
CH ₃	3	152°	39,38	39,9	6,20	6,06	14,14	13,73	(b)	C ₁₃ H ₂₄ O ₂ N ₄ S ₄	396,3
C ₂ H ₅ —	3	199°	42,45	42,46	6,65	6,32	13,20	12,70	(b)	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ N ₄ S ₄	424,4
C ₂ H ₅ —	4	210°	40,97	40,80	6,39	6,32	13,65	13,37	(b)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ N ₄ S ₄	410,38
C ₂ H ₅ —	4	168°	43,84	40,4	6,90	6,92	12,78	12,59	(b)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₄	438,43
CH ₃ —	6	141°	43,84	44,04	6,99	6,89	12,78	12,33	(b)	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₄	438,43
C ₂ H ₅ —	6	145°	46,34	46,53	7,35	6,97	12,01	11,40	(b)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₄ S ₄	466,48

Tous ces produits sont des cristaux blancs, très solubles dans l'éthanol, peu solubles dans l'eau.

(a) Recristallise dans l'eau.

(b) Recristallise dans l'éthanol aqueux.

(c) Recristallise dans un mélange acide acétique-eau. Insoluble dans l'éthanol.

ACIDE S-(N-CYCLOPENTAMÉTHYLÈNETHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :



2 g de N-cyclopentaméthylènedithiocarbamate de β -cyanoéthyle sont dissous dans 20 cm³ d'acide sulfurique au demi en volume, et portés 15 minutes au bain-marie à 100°. Après refroidissement, 40 cm³ d'eau sont ajoutés : il se forme un précipité blanc qui est essoré, dissous dans une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100, puis après filtration reprécipité par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 1. On essore à nouveau, lave à l'eau et recristallise dans l'eau. On obtient ainsi 1,5 g de petites aiguilles blanches solubles dans l'éthanol, l'eau chaude, le benzène, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther de pétrole. F : 104°. Analyse voir tableau VI. L'hydrolyse peut être effectuée par l'acide chlorhydrique à 20 p. 100.

ACIDE S-(N-DIMÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE.



30 g de N-diméthyldithiocarbamate de β -cyanoéthyle sont traités par un mélange de 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 100 cm³ d'eau. Le tout est porté 1 heure au reflux. Le composé qui précipite par refroidissement est alors traité comme ci-dessus. On obtient 30 g de cristaux blancs qui sont recristallisés dans l'eau. F : 140°5 (Gresham et Jansen (23) indiquent 142°-143°). Analyses voir tableau VI.

Pour les dérivés N-monoalcoylés, la synthèse est semblable, mais il faut opérer le passage au sel de sodium puis la reprécipitation à l'état d'acide le plus rapidement possible, afin d'éviter toute décomposition en milieu alcalin.

ACIDE S-(N-MÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :





1 g de N-méthyldithiocarbamate de β -cyanoéthyle est traité par 10 cm³ d'acide sulfurique concentré à 0° pendant 10 minutes ; on dilue alors avec 20 cm³ d'eau glacée. Après 3 jours, il se forme 0,5 g de beaux cristaux qui sont purifiés comme ci-dessus, et recristallisés dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. F : 85°.

Cristaux blancs, solubles dans l'eau, l'éthanol, le benzène, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole.

Analyse voir tableau VI.

TABLEAU VI

Acides RR'N.CS.S.CH₂.CH₂.CO₂H.

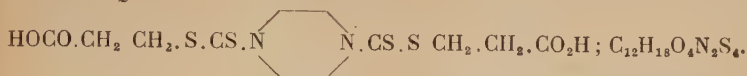
R N R'	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} - (27) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	140°5	37,31	37,33	5,74	5,45	7,25	7,77	(a)	C ₉ H ₉ O ₂ NS ₂	193,16
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - (27) \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	91°5	43,43	43,00	6,84	6,79	6,33	6,46	(a)	C ₈ H ₁₅ O ₂ NS ₂	221,2
	123°5	40,85	40,48	5,37	5,50	5,96	5,94	(a)	C ₈ H ₁₃ O ₂ NS ₂	235,19
	104°	46,35	45,87	6,48	6,39	6,01	6,19	(a)	C ₉ H ₁₅ O ₂ NS ₂	233,22
C ₂ H ₅ NH — (27)	94°	37,31	37,13	5,74	5,70	7,25	6,99	(a)	C ₆ H ₁₁ O ₂ NS ₂	193,16
C ₆ H ₅ CH ₂ NH —	94°	51,76	51,47	5,13	4,92	5,49	5,32	(b)	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ NS ₂	255,2
CH ₃ NH —	85°	33,52	33,74	5,06	5,23	7,82	7,59	(c)	C ₅ H ₉ O ₂ NS ₂	179,13

(a) Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol, le benzène, l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole, recristallisés dans l'eau.

(b) Cristaux blancs, solubles dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, le benzène, le chloroforme, insolubles dans l'éther de pétrole, recristallisés dans un mélange benzène-éther de pétrole.

(c) Cristaux blancs solubles dans l'éthanol, le benzène, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, recristallisés dans un mélange benzène-éther de pétrole.

ACIDE S-(N-N'-DIÉTHYLÈNEBISTHIOCARBAMOYL) DI- β -MERCAPTOPROPIONIQUE SYMÉTRIQUE :



F : 196°. Cristaux blancs, recristallisables dans l'éthanol aqueux, solubles dans le benzène et l'éthanol, insolubles dans l'eau.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 37,70; H, 4,75; N, 7,33; S, 33,50. — Tr. : C, 37,93; H, 4,76; N, 7,63; S, 33,67.

S-(N-(CYCLOPENTAMÉTHYLÈNETHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONATE D'ÉTHYLE :



8 g d'acide S-(N-cyclopentaméthylènothiocarbamoyl) β -mercaptopropionique sont portés au reflux avec 16 g d'éthanol absolu, en présence de 4 g d'acide sulfurique concentré pendant 8 heures. Après refroidissement on ajoute 50 cm³ d'eau, puis on neutralise avec une solution à 10 p. 100 de carbonate de sodium. Il précipite une huile qui est extraite à l'éther. La phase étherée est décantée, lavée deux fois avec une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100, trois fois à l'eau, séchée la nuit sur sulfate de sodium sec. L'éther est alors évaporé sous pression réduite. Il reste 6 g d'huile qui se prend en masse par refroidissement. On recristallise dans l'éthanol aqueux ou l'éther de pétrole. F : 48°.

Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol, l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole chaud, peu solubles dans l'éther de pétrole froid, insolubles dans l'eau.

Analyse voir tableau VIII.

Les esters solides sont portés dans le tableau VIII.

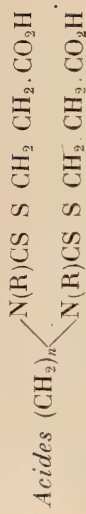
Les dérivés N-diméthyl, N-diéthyl, N-benzyl sont huileux, indistillables sans décomposition, même sous pression réduite.

DÉCOMPOSITION DU N-BENZYLDITHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE PAR LA SOUDE. — 10 g de N-benzylidithiocarbamate de β -cyanoéthyle sont mis en suspension dans une solution aqueuse de soude, préparée en mélangeant 40 cm³ de lessive de soude à 36° B^e et 80 cm³ d'eau. Le précipité passe peu à peu en solution, tandis qu'une huile se sépare. Après 2 heures de contact, l'huile est extraite à deux reprises par l'éther.

1° La phase étherée est décantée, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé. On obtient un résidu huileux qui est soumis à la chromatographie sur alumine :

— une première fraction de 1,5 g est éluee par un mélange benzène-éther de pétrole (4 : 1) : c'est de l'isothiocyanate de benzyle, caractérisé

TABLEAU VII



R	n	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
CH ₃ —	2	243°	37,50	37,29	5,24	5,19	7,29	7,26	(a)	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ N ₂ S ₄	384,29
C ₂ H ₅ —	2	174°					6,8c	7,16	(a)	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ N ₂ S ₄	412,34
C ₆ H ₅ CH ₂ —	2	187°	53,72	53,45	5,26	5,26	5,22	5,44	(b)	C ₂₄ H ₂₈ O ₄ N ₂ S ₄	536,47
CH ₃ —	3	132°	39,20	39,7	5,56	5,81	7,03	7,7	(a)	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ N ₂ S ₄	398,3
C ₂ H ₅ —	3	96°					6,57	6,67	(a)	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ N ₂ S ₄	426,38
CH ₃ —	4	169°	40,80	40,60	5,83	5,80	6,79	6,71	(a)	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ N ₂ S ₄	412,34
C ₂ H ₅ —	4	104°	43,63	44,3	6,41	6,37	6,36	6,20	(c)	C ₁₆ H ₂₈ O ₄ N ₂ S ₄	440,4
CH ₃ —	6	103°	43,63	44,01	6,41	6,53	6,36	6,24	(a)	C ₁₄ H ₂₈ O ₄ N ₂ S ₄	440,4
C ₂ H ₅ —	6	87°	46,15	46,7	6,89	7,06	5,98	6,15	(a)	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ N ₂ S ₄	468,4

- (a) Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol et le benzène, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole. Recristallisés dans l'éthanol aqueux.
 (b) Cristaux blancs insolubles dans les solvants usuels sauf le dioxane. Ne sont pas recristallisés mais lavés à l'eau et l'éthanol bouillants.
 (c) Cristaux blancs, mêmes solubilités que (a), recristallisés dans un mélange benzène, éther de pétrole.

à l'état de dibenzylthiourée symétrique après condensation avec la benzylamine. F : 147°.

Pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon de dibenzylthiourée symétrique ;

— une seconde fraction de 1,37 g est éluee par le mélange benzène-éther de pétrole (9 : 1) : c'est la matière première non décomposée. F : 53°.

Point de fusion du mélange avec le N-benzylthiocarbamate de β -cyanoéthyle : 54° ;

— une troisième fraction de 0,35 g éluee par le chloroforme est formée de dibenzylthiourée symétrique.

2° La phase aqueuse après extraction à l'éther est traitée par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH 1 au papier universel. Il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. La solution est ensuite distillée sous pression réduite et le résidu est formé par un composé solide malodorant renfermant une importante proportion de chlorure de sodium. On reprend ce solide par l'éthanol bouillant et on filtre : le chlorure de sodium reste indissous. Cette solution est à son tour évaporée sous pression réduite, le résidu repris par le benzène bouillant, la phase benzénique évaporée à sec : l'huile résiduelle est mise en suspension dans un peu d'eau, et oxydée par la quantité minimum de solution iodo-iodurée aqueuse.

Il précipite alors 0,9 g d'un solide blanc qui est essoré et recristallisé dans l'eau. F : 148°.

Point de fusion mélangé avec un échantillon d'acide β - β' -dithiodipropionique préparé à partir d'acide β -chloropropionique et de thiosulfate de sodium, selon la technique indiquée par Stoner et Dougherty (38). F : 148°.

L'acide β -chloropropionique utilisé a été préparé par ébullition du nitrile acrylique dans l'acide chlorhydrique concentré (39).

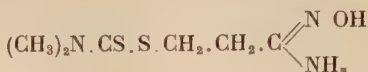
ACTION DE LA SOUDE SUR LE N-MONOBENZYLTHIOCARBAMATE DE β -CYANOÉTHYLE EN PRÉSENCE DE NITRILE ACRYLIQUE. — 11,8 g de N-benzylthiocarbamate de β -cyanoéthyle (0,05 mol/g), finement pulvérisés, sont mis en suspension dans une solution de 2 g de soude (0,05 mol/g) dans 25 cm³ d'eau, à laquelle on a ajouté 5,3 g de nitrile acrylique (0,1 mol/g). On laisse en contact 4 heures à la température ordinaire. Il se forme un précipité huileux. Le tout est alors mis pendant une nuit à la glacière. Le lendemain la solution aqueuse est extraite par de l'éther. L'éther est distillé partiellement sous pression réduite : il en précipite 3 g d'un solide blanc identifiable au thiodipropionitrile : la solution mère est

(38) G. STONER et G. DOUGHERTY, *J. A. C. S.*, 1941, **63**, 987.

(39) R. A. BARNES, E. R. KRAFT et L. GORDON, *J. A. C. S.*, 1949, **71**, 3523.

éaporée à sec et on obtient ainsi une huile qui, après passage sur alumine, permet de caractériser 4,2 g d'isothiocyanate de benzyle.

S-(N-DIMÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDOXIME :



2,2 g de N-diméthylthiocarbamate de β -cyanoéthyle (0,014 mol/g) sont dissous dans 50 cm³ d'éthanol. 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,028 mol/g) et 2 g de carbonate neutre de potassium (0,028 mol/g) sont dissous dans le minimum d'eau. Les deux solutions sont mélangées. Le chlorure de potassium formé précipite. Le mélange est alors porté pendant 30 minutes au reflux puis laissé, après refroidissement, quelques jours à la glacière. Par addition de 200 cm³ d'eau, un précipité se forme : il est essoré, séché et recristallisé dans le toluène. On obtient ainsi 1,7 g de cristaux verdâtres, peu stables à l'air, solubles dans l'éthanol, insolubles dans l'eau. F : 131° (déc.).

Les constantes et les analyses des quatre amidoximes préparés sont portées dans le tableau VIII.

HYDRAZIDE DE L'ACIDE S-(N-CYCLOPENTAMÉTHYLÈNETHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :

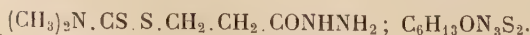


7 g de S-(N-cyclopentaméthylènthiocarbamoyle) β -mercaptopropionate d'éthyle sont dissous dans 15 cm³ d'éthanol. On ajoute alors 8 g d'hydrate d'hydrazine (fort excès) et laisse 1 heure en contact à 20°. On ajoute 50 cm³ d'eau : 4 g de cristaux se séparent. On les essore et les recristallise dans l'eau. F : 124°.

Cristaux blancs brillants, solubles dans l'eau chaude et l'éthanol peu solubles dans l'eau froide.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 43,72 ; H, 6,93 ; N, 17,00. — Tr. : C, 43,68 ; H, 6,89 ; N, 16,41.

HYDRAZIDE DE L'ACIDE S-(N-DIMÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :



Cristaux blancs, présentant les mêmes solubilités que le corps décrit précédemment. F : 110°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 34,78 ; H, 6,32 ; N, 20,28. — Tr. : C, 34,92 ; H, 6,33 ; N, 21,01.

TABLEAU VIII

Esters $RR'N.CS.S.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$.

R' — N — R	F	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations	Formule brute	P. M.
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.			
	32°	45,62	45,35	6,51	6,25	5,32	5,24	(a)	$C_{10}H_{17}O_3NS_2$	263,24
	48°	50,56	50,9	7,33	7,17	5,36	6,08	(a)	$C_{11}H_{19}O_2NS_2$	261,27
C_2H_5NH-	43°	43,43	43,65	6,84	6,95	6,33	5,90	(a)	$C_8H_{15}O_2NS_2$	221,21

(a) Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau. Recristallisés dans l'éthanol aqueux entre 50° et un mélange glace-sel.

Amidoximes $R_2N.CS.S.CH_2.CH_2.C \begin{smallmatrix} N-OH \\ \diagup \diagdown \\ \backslash \diagup \end{smallmatrix} NH_2$

$\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix} -$	131° (déc.)	34,78	34,57	6,28	6,25	20,28		(a)	$C_6H_{13}ON_3S_2$	207
$\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} -$	59° (déc.)	40,83	41,68	7,23	6,93	17,87		(b)	$C_8H_{17}ON_3S_2$	235
	144° (déc.)	38,55	39,10	6,02	6,29	16,86	16,15	(c)	$C_8H_{13}O_2N_3S_2$	249
	122° (déc.)	43,37	43,18	6,82	6,64	16,86		(d)	$C_9H_{17}ON_3S_2$	247

(a) Cristaux blancs verdissent à l'air, recristallisés dans l'éthanol à 30°.
 (b) Cristaux blancs verdissent à l'air, recristallisés dans l'éthanol aqueux ou le toluène.
 (c) Recristallisés dans l'alcool amylique.
 (d) Non recristallisés.

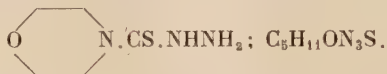
ISOPROPYLÈNEHYDRAZONE DE L'ACIDE S-(N-DIÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :



L'hydrazide préparé comme ci-dessus, huileux, est dissous dans de l'acétone. On porte à l'ébullition et évapore à sec au bain-marie : on obtient un résidu cristallin qu'on recristallise dans l'éthanol à 96°. F : 127°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 47,99 ; H, 7,69 ; N, 15,27. — Tr. : C, 48,03 ; H, 7,53 ; N, 15,29.

(CYCLO(OXYDIÉTHYLÈNE))-4 THIOSEMICARBAZIDE :



Première technique. — 7 g de S-(N-cyclo(oxydiéthylène) thiocarbamoyl) β -mercaptopropionate d'éthyle (0,02 mol/g) sont dissous dans 15 cm³ d'éthanol. 8 g (0,15 mol/g) d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés et au bout de 1 heure, 4 g d'un précipité blanc sont essorés et recristallisés dans l'eau. F : 192°.

Cristaux blancs, solubles dans l'eau chaude et l'éthanol, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans le benzène.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 37,26 ; H, 6,88 ; N, 26,08. — Tr. : C, 37,10 ; H, 6,76 ; N, 26,24.

Deuxième technique. — 11 g d'acide S-(N-cyclo(oxydiéthylène) thiocarbamoyl) thioglycolique (0,05 mol/g) sont dissous dans 50 cm³ de solution de soude N (0,05 mol/g), 5 g d'hydrate d'hydrazine (0,1 mol/g) sont alors ajoutés, et le tout est porté pendant 3 heures au reflux. Après refroidissement et essorage de la fraction cristallisée, le filtrat est concentré, ce qui fournit un second jet ; on recueille en tout 6 g de cristaux blancs identiques au produit obtenu par la première méthode. Point de fusion du mélange : 191°.

ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LE S-(N-ÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONATE D'ÉTHYLE. — 10 g de S-(N-éthylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionate d'éthyle (0,05 mol/g) sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol à 96°, auxquels on ajoute 10 g d'hydrate d'hydrazine (0,2 mol/g). Après 2 heures de contact, l'addition d'eau précipite de l'ester quantitativement. Le contact est alors prolongé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ester, soit environ pendant 20 heures. Les solvants sont distillés sous pression réduite, le résidu huileux séché sous vide à 100°, pour éliminer l'excès d'hydrate d'hydrazine. Après quelques jours, le résidu se prend en masse : on obtient ainsi 7 g d'un solide, qui est repris par 30 cm³ d'éthanol bouillant. Ce dernier, par refroidissement, laisse

cristalliser 1 g d'un composé qui fond à 126°, et dont le point de fusion mélangé avec le dihydrazide de l'acide β - β' -dithiodipropionique est de 127°. Le filtrat est à nouveau évaporé à sec, l'huile résiduelle est lavée au benzène, triturée avec de l'éther anhydre : quelques cristaux se forment ; ils sont purifiés par deux recristallisations dans l'eau et on obtient ainsi 1 g d'un composé qui fond à 82°5, et dont le point de fusion mélangé avec l'éthyl-4 thiosemicarbazide, préparé selon Freund (28), n'est pas abaissé. Il convient de remarquer que les solubilités des deux composés obtenus sont très comparables, ce qui explique pourquoi la séparation des produits purs est loin d'être quantitative.

β - β' -DITHIODIPROPIONATE DE MÉTHYLE :



25 g d'acide β - β' -dithiodipropionique préparé selon Stoner et Dougherty (22) sont portés au reflux pendant 8 heures, avec 100 g de méthanol, en présence de 12,5 g d'acide sulfurique. Après refroidissement, on ajoute 300 cm³ d'eau. Une huile précipite. Après neutralisation par du carbonate de sodium jusqu'à pH 8 environ, l'huile est extraite à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis l'éther est évaporé et le résidu est rectifié sous pression réduite. Rendt : 17 g. $E_{25} = 200^\circ\text{--}210^\circ$ (avec légère décomposition).

β - β' -DITHIODIPROPIONHYDRAZIDE :



4 g d'ester méthylique ci-dessus brut (0,15 mol/g) sont dissous dans 10 cm³ d'éthanol. On ajoute 4 g d'hydrate d'hydrazine (0,08 mol/g) : il se produit un échauffement suivi d'une prise en masse du mélange. On recueille par essorage 3,5 g d'un solide qui est recristallisé dans l'éthanol à 96°. F : 128°.

Cristaux blancs brillants solubles dans l'eau, l'éthanol, l'acide acétique, insolubles dans le benzène.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 30,25 ; H, 5,92 ; N, 23,52. — Tr. : C, 30,35 ; H, 5,91 ; N, 23,9.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LE S-(N-ÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONATE D'ÉTHYLE. — 6,5 g de S-(N-éthylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionate d'éthyle (0,03 mol/g), dissous dans 20 cm³ d'éthanol à 96°, sont mis en contact avec 3,3 g (0,03 mol/g) de phénylhydrazine. A froid aucune réaction n'a lieu même après 5 jours. On porte alors au reflux pendant 9 heures, puis l'alcool est distillé sous vide et l'huile résiduelle extraite par du benzène froid : il se forme 2 g d'un produit solide qui est essoré et recristallisé dans le benzène. F : 167°.

Cristaux blancs, solubles dans l'éthanol et le benzène chaud, peu solubles dans le benzène froid, insolubles dans l'eau. C'est ainsi que nous le montrerons le phényl-1 éthyl-4 thiosemicarbazide :



Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,37 ; H, 6,71 ; N, 21,53. — Tr. : C, 55,52 ; H, 6,72 ; N, 21,28.

PHÉNYL-1 ÉTHYL-4 THIOSEMICARBAZIDE :



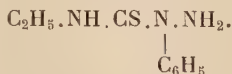
5 g d'isothiocyanate d'éthyle (0,6 mol/g) sont dissous dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute 4 g (0,4 mol/g) de phénylhydrazine et porte le tout quelques minutes au bain-marie bouillant, puis on laisse en contact 24 heures à la température ordinaire. L'addition de 70 cm³ d'eau précipite une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse : on recristallise dans le benzène et obtient ainsi 4 g d'un composé identique à celui décrit au paragraphe précédent.

Point de fusion du mélange : 167°.

Une solution alcoolique de ce composé mise en présence d'ion Ni²⁺ ne donne aucune coloration.

ESSAI DE CONDENSATION DU PHÉNYL-1 ÉTHYL-4 THIOSEMICARBAZIDE AVEC LE BENZALDÉHYDE. — 1 g de phényl-1 éthyl-4 thiosemicarbazide est traité à 100° pendant 30 minutes par 5 cm³ de benzaldéhyde. Le benzaldéhyde en excès est alors entraîné par la vapeur d'eau et le résidu solide est recristallisé dans le benzène. C'est de la matière première.

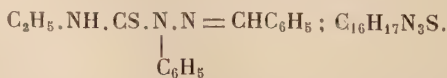
PHÉNYL-2 ÉTHYL-4 THIOSEMICARBAZIDE :



Il est préparé ainsi que l'indique Dixon (²⁹), en condensant à 20° isothiocyanate d'éthyle et phénylhydrazine en proportions équimoléculaires.

La solution alcoolique incolore, mise en présence de chlorure de nickel, passe au vert émeraude intense puis vire au rouge lie-de-vin.

BENZYLIDÈNE-1 PHÉNYL-2 ÉTHYL-4 THIOSEMICARBAZONE :



1,9 g de phényl-2 éthyl-4 thiosemicarbazide (0,01 mol/g) est dissous dans 5 cm³ de benzaldéhyde. Le mélange est maintenu pendant 30 minutes au bain-marie bouillant. L'excès de benzaldéhyde est

entraîné par la vapeur d'eau. L'huile résiduelle se prend en masse par refroidissement; recristallisé dans l'éthanol aqueux en petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éthanol. F : 150°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,82; H, 6,05; N, 14,83. — Tr. : C, 67,57; H, 5,98; N, 15,04.

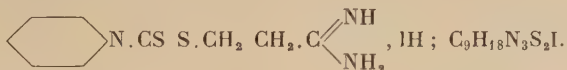
PHÉNYLHYDRAZIDE DE L'ACIDE S-(N-ÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONIQUE :



4,3 g d'acide S-(N-éthylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionique (0,025 mol/g) sont dissous dans 20 cm³ de benzène, auxquels on a ajouté 2,4 g (0,025 mol/g) de phénylhydrazine; on porte au reflux pendant 2,30 h. Après refroidissement on obtient deux couches. La couche inférieure est décantée et lavée à l'éther anhydre : des cristaux s'en séparent, on les essore et les recristallise dans le benzène. F : 110°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 50,88; H, 6,05; N, 14,83. — Tr. : C, 51,02; H, 6,14; N, 15,02.

IODHYDRATE DE LA S-(N-CYCLOPENTAMÉTHYLÈNETHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDINE :



3 g de N-cyclopentaméthylènedithiocarbamate de β -cyanoéthyle (0,014 mol/g) sont dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre et additionnés de 0,7 g (0,014 mol/g) d'éthanol absolu redistillé sur sodium. La solution, mise dans un bain de glace, est saturée d'acide chlorhydrique sec, puis abandonnée 8 jours à la glacière. Un abondant précipité de chlorhydrate d'iminoester se forme. L'éther est alors décanté, le résidu solide lavé plusieurs fois à l'éther est séché sous vide sur baryte anhydre, qu'on change plusieurs fois par jour. Le surlendemain, le chlorhydrate d'iminoester est dissous dans 30 cm³ d'éthanol absolu, auquel on ajoute 6 cm³ de solution 2,5 N d'ammoniac dans l'éthanol absolu (0,02 mol/g).

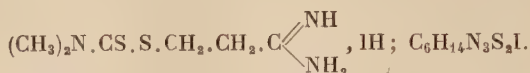
On laisse 6 heures en contact à 20°, puis précipite par l'éther anhydre 0,5 g d'un produit qui fond à 164°5 en se décomposant, et est constitué par du chlorhydrate d'amidine souillé par du chlorure d'ammonium. Pour l'éliminer, il suffit de passer à l'iodhydrate par addition d'une solution saturée d'iodure de potassium, qui précipite l'amidine de la solution aqueuse, tandis que l'ion NH_4^+ , dont l'iodure est plus soluble dans l'eau que le chlorure, reste dissous. On obtient des

aiguilles blanches et brillantes, qui sont recristallisées dans l'eau. F : 162°5 (déc.).

Une solution aqueuse du chlorhydrate d'amidine précipite avec l'acétate mercurique ou l'hypoiodite de sodium, réactions caractéristiques de ladite fonction.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 30,08 ; H, 5,04 ; N, 11,70 ; I, 34,57. — Tr. : C, 30,17 ; H, 5,00 ; N, 11,31 ; I, 34,97.

IOHYDRATE DE LA S-(N-DIMÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDINE :

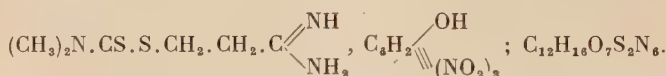


F : 162°5 (déc.).

Cristaux blancs, recristallisables dans l'eau, solubles dans l'éthanol, insolubles dans l'acétate d'éthyle et l'éther.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 22,58 ; H, 4,42 ; N, 13,17. — Tr. : C, 22,76 ; H, 3,99 ; F, 13,04.

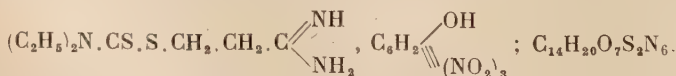
PICRATE DE LA S-(N-DIMÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDINE :



La solution aqueuse du chlorhydrate d'amidine brut est traitée par une solution saturée d'acide picrique : des aiguilles jaunes précipitent, insolubles dans les solvants usuels. F : 208° (déc.).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 34,28 ; H, 3,81 ; N, 20,00. — Tr. : C, 34,33 ; H, 4,19 ; N, 19,96.

PICRATE DE LA S-(N-DIÉTHYLTHIOCARBAMOYL) β -MERCAPTOPROPIONAMIDINE :



F : 189°-190° (déc.).

Aiguilles jaunes, insolubles dans les solvants usuels.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 37,50 ; H, 4,47 ; N, 18,75. — Tr. : C, 38,52 ; H, 4,49 ; N, 18,84.

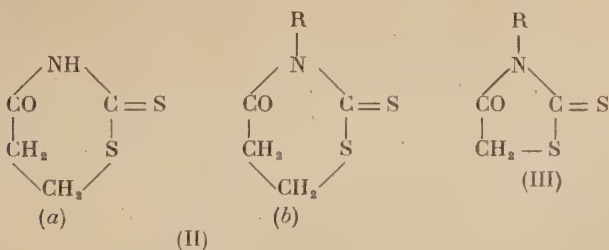
CHAPITRE III

Etude des thio-2 oxo-4 thiazanes-1-3 ou propiorhodanines.

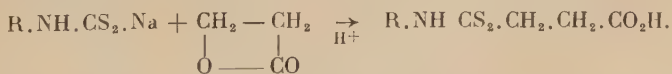
Holmberg ⁽²²⁾ le premier a obtenu à partir du dithiocarbamate d'ammonium et du N-phényldithiocarbamate de potassium, qu'il a condensés avec l'acide β -iodopropionique, les acides S-thiocarbamoyl β -mercaptopropioniques correspondants, soit :



Traités par l'anhydride acétique, ils perdent 1 molécule d'eau et conduisent ainsi à des produits cyclisés à 6 atomes, que Holmberg a désignés sous le nom de propiorhodanines (II) par analogie avec les rhodanines (III) qui présentent le même mode de formation et comportent un cycle à 5 atomes.



Gresham et ses collaborateurs ⁽²³⁾ ont préparé l'acide S-thiocarbamoyl β -mercaptopropionique (I), par action de la β -propiolactone sur le dithiocarbamate de sodium, et le dérivé N-monoéthylé, par une réaction analogue sur le N-éthylldithiocarbamate de sodium :

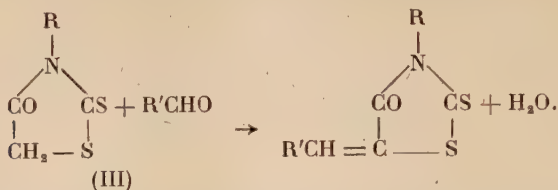


Ces mêmes auteurs ont également préparé les propiorhodanines ou thiazanes à partir de ces acides.

L'étude du dérivé (IIa) a été récemment reprise par Jansen et Mathes ⁽⁴⁰⁾.

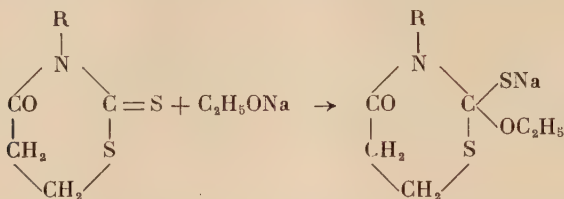
⁽⁴⁰⁾ J. E. JENSEN et R. A. MATHES, *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 2866.

Holmberg avait seulement signalé que les propiorhodanines ne se combinaient pas aux aldéhydes comme les rhodanines :



Ceci était facilement prévisible par l'examen de la formule des composés (II) qui ne comportent pas de groupement méthylène actif, tandis que les rhodanines (III) en portent un en position 5.

Par contre, tout comme les rhodanines, les thiazanes (II) additionnent l'éthylate de sodium, toujours selon cet auteur ⁽²⁶⁾ :



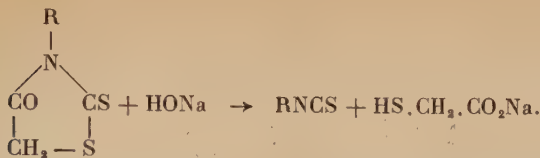
Ces quelques résultats disséminés dans la littérature chimique nous ont incitée à préciser les propriétés générales de ces « propiorhodanines », et nous avons pris comme point de départ de ce travail l'analogie structurale existant entre ces dérivés et les rhodanines elles-mêmes. Les différences observées entre les propriétés chimiques de ces deux classes de composés nous ont conduite à étudier plus particulièrement l'action des réactifs azotés basiques.

Ce chapitre comportera trois parties : en premier lieu l'action des alcalis fixes — dont les résultats nous permettront d'affirmer le parallélisme de structure des composés (II) et (III); en second lieu l'étude de l'action des bases azotées et enfin la condensation des iodures d'alcoyle avec les thiazanes (II).

Première partie.

Action des alcalis fixes.

Les thio-2 oxo-4 thiazanes 1-3 (IIb) sont décomposés par la soude en acide β -mercaptopropionique et isothiocyanate d'alcoyle, comme les rhodanines qui, en milieu alcalin, sont scindées en acide thioglycolique et isothiocyanate d'alcoyle :

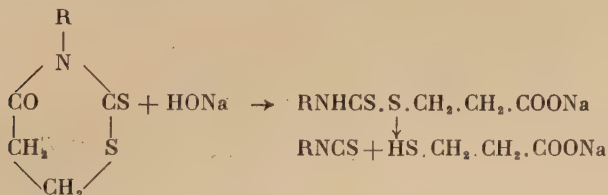


La rupture du cycle se fait en deux temps : celui-ci s'ouvre d'abord au niveau de la liaison —CO—N— pour former l'acide :



que nous avons pu isoler, puis ce dérivé est dégradé en isothiocyanate, et acide β -mercaptopropionique, lui-même caractérisé à l'état d'acide β - β' -dithiodipropionique après oxydation par l'iode. Le mécanisme de la deuxième scission est en tous points comparable à celui des esters de β -cyanoéthyle déjà étudié au chapitre II.

Le schéma des réactions est le suivant :



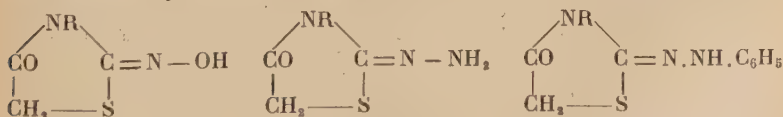
Cette décomposition confirme bien la parenté structurale des propiorhodanines de Holmberg (II) et des rhodanines (III).

Deuxième partie.

Action des bases azotées.

Vis-à-vis des bases telles que l'hydroxylamine, l'hydrazine et la phénylhydrazine, nous assistons à une différence de comportement entre rhodanines (III) et thiazanes (II).

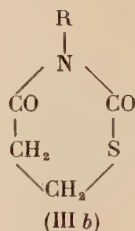
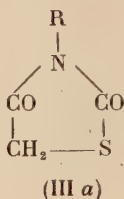
Turkevitch et Mel'Nichuck, Mameli et Zorizi⁽⁴¹⁾ ont réussi à condenser ces bases, soit avec la rhodanine (III, $\text{R} = \text{H}$), soit avec des rhodanines N-alcoylées, et sont parvenus, après élimination d'hydrogène sulfuré, aux oximes, hydrazone et phénylhydrazone correspondantes :



(41) E. MAMELI et L. ZORIZI, *Il Farmaco Ed. Sci.*, 1954, **9**, 691 ; N. TURKEVITCH et O. P. MEL'NICHUCK, *Ukrain Khim. Zhur.*, 1950, **16**, n° 4, 459.

Les trois types de dérivés obtenus sont hydrolysables par l'acide chlorhydrique concentré en dioxo-2-4 thiazolidines correspondantes (IIIa) :

Nous pensions arriver ainsi dans la série des thiazanes à des composés analogues substitués en position 2 par des radicaux azotés qui, après traitement par un acide, nous auraient conduite aux dioxo-2-4 alcoyl-3 thiazanes-1-3 (IIIb) :

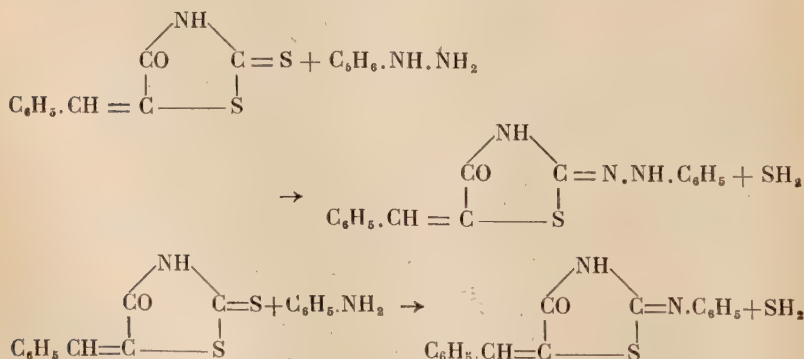


que Langlet ⁽⁴²⁾ avait obtenus en déshydratant par l'anhydride acétique les sulfocarbamates :



Dans aucun cas nous n'avons isolé de composés de ce type. Quelles que soient les proportions des réactifs et les conditions, nous avons constaté, soit que le thiazane était inaltéré, soit que le cycle s'ouvrait au niveau de la liaison —N—CO—, coupure suivie ou non de la scission de l'ester dithiocarbamique ainsi obtenu.

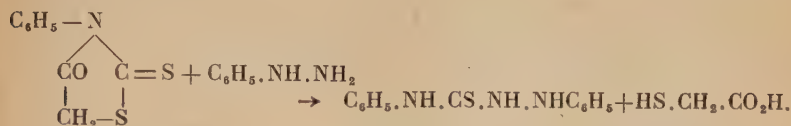
De ceci, il convient de rapprocher les expériences de Granächer ⁽⁴³⁾ la benzylidène-5 rhodanine condensée avec la phénylhydrazine et l'aniline conduit aux dérivés substitués en position 2 :



⁽⁴²⁾ LANGLET of Sv., 1894, 377, *Beilst.*, 27, 248-249.

⁽⁴³⁾ Ch. GRANACHER, *Helv.*, 1920, 3, 152.

tandis que les mêmes réactifs décomposent la phényl-3 rhodanine pour donner respectivement la diphénylthiosemicarbazide ou la diphénylthiourée symétrique :



I. Action de l'hydroxylamine. — L'hydroxylamine ne réagit pas à froid, en quelque proportion que ce soit, sur les propiorhodanines (II). A chaud, un mélange de 4 mol/g de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 2 mol/g de carbonate acide de potassium par molécule-gramme de dérivé (II) conduit à un dérivé huileux, qui reste tel, même après chromatographie sur alumine et qui, par hydrolyse acide, conduit à l'acide S-(N-alcylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionique :

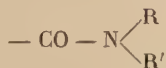


Ce composé huileux se condense également au chlorure de *p*-nitrobenzoyle en présence de pyridine, mais le *p*-nitrobenzoate formé n'a pu être purifié.

Ces observations nous permettent de supposer comme probable la formation de l'acide hydroxamique :



fait corroboré par le mode habituel de préparation de ce type de composés qui s'obtiennent par action de l'hydroxylamine sur une amide : les composés (II) présentent bien l'enchaînement :



caractéristique de cette fonction.

De plus, les acides hydroxamiques : $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N} - \text{OH} \end{array}$

donnent tous des paranitrobenzoates et sont hydrolysés par les acides forts en acides correspondants $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

II. Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine, en présence ou non d'acide acétique, a une action sur les thiazanes (II), comparable

à celle de l'hydroxylamine : à froid la molécule n'est pas attaquée, tandis qu'à chaud on obtient le phénylhydrazide :



déjà obtenu par une autre voie au chapitre précédent.

III. *Action de l'hydrate d'hydrazine.* — L'hydrate d'hydrazine en quantité équimoléculaire et à froid conduit à l'hydrazide d'acide, après ouverture du cycle au niveau de la liaison — N — CO :

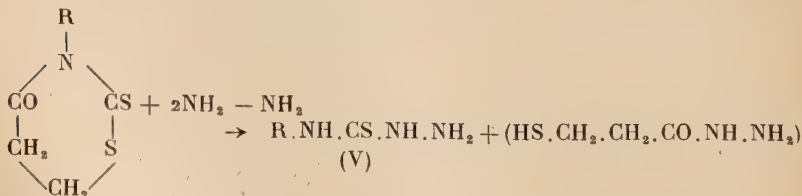


C'est le seul mode d'obtention de ce dérivé qui, rappelons-le, ne se forme pas par les méthodes usuelles, l'hydrate d'hydrazine provoquant la décomposition de l'ester éthylique correspondant au niveau du — C — S —.



Cet hydrazide est aisément caractérisable à l'état de benzyldène hydrazone $R.NH.CS.S.CH_2CH_2.CO.NH.N=CH.C_6H_5$ (IV). L'acétone ne conduit pas à des hydrazones solides.

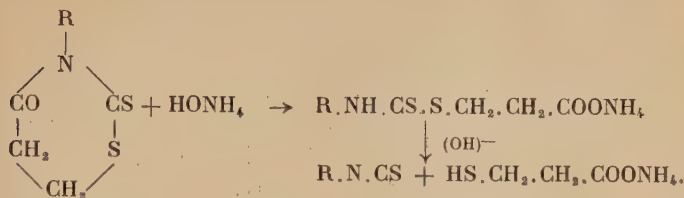
3 molécules d'hydrate d'hydrazine, à froid, scindent le thiazane (II) et on isole tout comme dans le cas de l'ester vu au chapitre précédent de l'alcoyl-4 thiosemicarbazide (V) et du dihydrazide de l'acide β - β' -dithiodipropionique (VI) ; il se forme vraisemblablement l'hydrazide (IV) qui est à son tour coupé par l'hydrate d'hydrazine intermédiairement :



L'aniline n'agit ni à froid, ni à chaud (140°) sur les thiazanes (II).

Quant à l'ammoniaque, même en quantités équimoléculaires, son action sur les composés (II) est en tous points comparable à celle des

bases fortes : il se forme transitoirement le sel d'ammonium qui est coupé en isothiocyanate et β -mercaptopropionate d'ammonium :



Si on considère l'ensemble de ces réactions, on constate :

d'une part, que les thio-2 alcoyl-3 oxo-4 thiazanes-1-3 se comportent comme de véritables amides internes, les réactions ci-dessus peuvent être alors considérées comme des transamidifications ;

d'autre part, que l'action de ces bases est plus ou moins profonde selon les cas : l'aniline $pK_a = 4,6$ n'a aucune action à 140° ;

— l'hydroxylamine base faible : $pK_a = 6,0$, provoque la coupure de la liaison —N—CO— et seulement à chaud (80°) ;

— la phénylhydrazine $pK_a = 6,21$ agit de façon comparable ;

— l'hydrazine $pK_a = 7,9$ ouvre le cycle du thiazane à froid et en quantité équimoléculaire, tandis qu'un excès décompose plus profondément la molécule ;

— l'ammoniaque $pK_a = 9,2$ et les bases fortes quelle qu'en soit la quantité scindent la molécule de thiazane à froid au niveau du —N—CO— et au niveau du —C—S— .



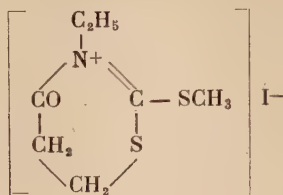
Il y a donc une relation directe entre la teneur en ions $(\text{OH})^-$ du milieu et l'attaque de la molécule de propiorhodanine. On peut même prévoir approximativement comment réagira la molécule opposée à une base organique en connaissant le pK_a de cette dernière.

Troisième partie.

Action des iodures d'alcoyle.

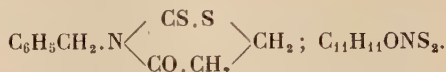
Le comportement de l'iodure de méthyle vis-à-vis des thiazanes (II) est comparable à celui de ce réactif à l'égard des rhodanines. On obtient le produit d'addition, probablement sur le soufre, mais ce dérivé très instable se décompose spontanément en donnant un magma brun pâteux. Nous avons pu isoler toutefois le dérivé N-éthylé, qui est bien cristallisé, auquel nous attribuons la formule suivante, comparative-

ment à celle des produits obtenus dans les mêmes conditions avec la rhodanine :



Partie expérimentale.

THIO-2 BENZYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3 :



5 g d'acide S-(N-monobenzylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionique sont dissous dans 20 cm³ d'anhydride acétique, auxquels on ajoute 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. On maintient le tout 3 à 4 heures au bain-marie bouillant : la solution incolore vire au jaune, puis au brun. Après refroidissement, on ajoute 50 cm³ d'eau ; une huile précipite et se prend en masse rapidement. On essore, lave à l'eau en évitant un lavage alcalin qui détruit la molécule. On obtient ainsi 4,5 g d'un produit jaune qu'on recristallise dans l'éthanol à 90°. F : 85°5.

Aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éthanol et le benzène, l'acétone, l'éther, le chloroforme.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,69 ; H, 4,67 ; N, 5,91. — Tr. : C, 55,59 ; H, 4,81 ; N, 5,74.

ACTION DE LA SOUDE SUR LE THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 4,1 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 sont mis en suspension dans une solution de 15 cm³ de lessive de soude de $d=1,33$ dans 30 cm³ d'eau. On laisse en contact 2 heures exactement : le thiazane passe progressivement en solution et il se développe une odeur piquante d'isothiocyanate. On obtient alors une solution à peu près limpide et incolore. On acidifie jusqu'à pH 1 avec l'acide chlorhydrique, ce qui provoque un léger dégagement d'hydrogène sulfuré. Le précipité cristallin obtenu est essoré. Rendt : 1,2 g, 30 p. 100. F : 94°.

Point de fusion du mélange avec $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{CS}.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$: 94°.

La solution résiduelle est alors traitée goutte à goutte par une solution iodo-iodurée aqueuse, jusqu'à légère coloration jaune. Le précipité

formé est recristallisé dans l'eau (Rend : 1,65 g, 67 p. 100). F : 154°.

Point de fusion du mélange avec $[S.CH_2.CH_2.CO_2H]_2$: 154°.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LE THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 3,5 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 (0,02 mol/g) sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol à 96°. 5,7 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,08 mol/g) et 4 g de carbonate acide de potassium (0,04 mol/g) sont dissous dans le minimum d'eau, et les deux solutions sont mélangées puis portées 6 heures au reflux. Après refroidissement, on complète à 100 cm³ par de l'eau : une huile précipite ; elle est décantée, dissoute dans l'éthanol, la solution est filtrée pour séparer le soufre en suspension, et après évaporation du solvant, le résidu est séché sur anhydride phosphorique au dessiccateur.

Une chromatographie sur alumine permet d'éluer par un mélange benzène-éther de pétrole (3 : 1), 1,3 g d'une huile jaune que nous supposons être l'acide hydroxamique.

0,5 g de cette huile est traité par 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pendant quelques minutes au bain-marie bouillant. Par refroidissement il se sépare 0,4 g d'aiguilles blanches qui sont recristallisées dans l'eau. F : 94°.

Point de fusion du mélange avec l'acide S-(N-éthylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionique : 94°.

2,6 g d'huile (0,012 mol/g) sont dissous à froid dans 15 cm³ de pyridine anhydre. On y ajoute 3 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle (0,016 mol/g) et on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète. Le liquide jaune vire au brun. On le laisse encore 5 minutes au bain-marie bouillant puis on ajoute 30 cm³ d'eau : il se forme un précipité huileux brun qui se prend en masse à la glacière. On essore ainsi 3,5 g de produit qu'on lave avec une solution de bicarbonate de sodium de pH 8 et à l'eau plusieurs fois. Tous les essais de recristallisation et de purification ont conduit à une décomposition du produit. Décomposition sans fusion sur bloc Maquenne.

ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE SUR LE THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 9 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 (0,05 mol/g) sont dissous dans un mélange de 70 cm³ d'éthanol à 96° et de 30 cm³ d'eau, auxquels on a ajouté 1 cm³ d'acide acétique et 6 g de phénylhydrazine (0,055 mol/g). A froid rien ne se produit. Le tout est porté 15 heures au reflux. La solution brunit, un peu d'hydrogène sulfuré se dégage. On précipite par 300 cm³ d'eau une huile qui se prend en masse à la glacière. On recristallise dans le benzène 15 g de cristaux fusibles à 110°, et après mélange avec le phénylhydrazide de l'acide S-(N-éthylthiocarbamoyl) β -mercaptopropionique le point de fusion n'est pas abaissé.

ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LE THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 3,5 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 (0,02 mol/g) sont dissous dans 20 cm³ d'éthanol à 96°, auxquels on ajoute 1 g d'hydrate d'hydrazine (0,02 mol/g). On laisse 2 heures en contact. La solution se décolore et l'eau ne précipite plus de matière première. On observe un léger dégagement d'hydrogène sulfuré. L'éthanol est évaporé sous pression réduite et l'huile résiduelle est lavée au benzène et à l'éther anhydre. Elle ne se prend pas en masse, mais elle est condensée avec du benzaldéhyde (5 cm³) à 100° pendant une demi-heure. L'excès de réactif est entraîné à la vapeur d'eau. Le magma résiduel est décanté, repris par du benzène bouillant d'où par refroidissement on obtient 3 g de cristaux. F : 112°.

Cristaux blancs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène froid, solubles dans l'éthanol et le benzène chaud :



Anal. : Calc. p. 100 : C, 52,87 ; H, 5,8 ; N, 14,23. — Tr. : C, 53,3 ; H, 6,05 ; N, 13,97.

Par chauffage avec l'acétone, on obtient encore une huile.

ACTION DE L'ANILINE SUR LE THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 3,5 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 (0,02 mol/g) sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol à 96°, auxquels on ajoute 6 g d'aniline (0,07 mol/g). A froid on retrouve le thiazane inattaqué, de même après 20 heures de reflux.

Il n'y a pas non plus d'attaque si on remplace l'éthanol par le xylène et qu'on porte au reflux pendant 12 heures.

CONDENSATION DE L'IODURE DE MÉTHYLE ET DU THIO-2 ÉTHYL-3 OXO-4 THIAZANE-1-3. — 3,5 g de thio-2 éthyl-3 oxo-4 thiazane-1-3 (0,02 mol/g) sont mis en contact avec 4 g d'iodure de méthyle (0,03 mol/g), le tout est abandonné environ 60 heures après lesquelles on observe une prise en masse. On lave alors à l'acétone froide à deux reprises, le résidu solide est mis en suspension dans l'acétone bouillante, et on ajoute juste la quantité d'éthanol nécessaire pour obtenir une solution claire. Par refroidissement, il précipite 1 g d'aiguilles jaunes qu'on recristallise dans l'acide acétique entre 50° et 0°. F : 134° (déc.).

Cristaux jaunes, se décomposant rapidement à l'air en perdant de l'iode, insolubles dans l'acétone, le chloroforme, l'éther, l'eau, solubles dans l'éthanol et l'acide acétique chaud.

Anal. : C₇H₁₂ONS₂I. — Calc. p. 100 : C, 26,50 ; H, 3,78. — Tr. : C, 25,60 ; H, 4,15.

CONCLUSION

A) Au cours de cette étude de la cyanoéthylation des sels de l'acide dithiocarbamique nous avons montré :

1° que le nitrile acrylique se condense en milieu aqueux ou hydro-alcoolique à l'acide dithiocarbamique pour conduire aux esters de β -cyanoéthyle correspondants. Selon les substituants à l'azote, les conditions diffèrent et nous les avons précisées. Dans le cas des dérivés N-monoalcoylés, si le pH est trop élevé, on obtient les produits de décomposition des composés cherchés après coupure au niveau de la fonction ester dithiocarbamique ;

2° que tous les dithiocarbamates de β -cyanoéthyle sont hydrolysés en milieu acide fort ce qui conduit selon les conditions aux amides ou aux acides correspondants. Ces derniers sont aisément estérifiables ;

3° qu'en milieu alcalin la fonction ester dithiocarbamique est coupée ou non selon les substituants à l'azote. Le degré de l'action est lié au pK_a des bases employées et au pH des solutions. Ceci est plus particulièrement valable pour les dérivés N-monoalcoylés.

Tous ces corps sont particulièrement thermolabiles et se décomposent par chauffage même léger en produits malodorants.

B) Après hydrolyse acide des N-monoalcoyldithiocarbamates de β -cyanoéthyle, nous avons obtenu des acides aisément cyclisables en « propiorhodanines » ce qui présente une synthèse facile de ces dérivés à partir de matières premières plus abordables que celles des synthèses décrites dans la littérature chimique (acide β -iodopropionique ou β -propiolactone).

Ces dérivés se comportent comme de véritables amides internes et sont très sensibles, eux aussi, aux variations de pH : l'action des bases sur ces composés est fonction de leur pK_a . Toutes choses égales d'ailleurs, la dégradation de la molécule est d'autant plus profonde que le pK_a de la base utilisée est plus élevé.

Ce travail nous a permis de préciser la réactivité de la fonction ester des acides dithiocarbamiques N-mono et N-dialcoylés. Dans le cas des dérivés N-monoalcoylés, la présence d'un atome d'hydrogène mobile sur l'atome d'azote rend les réactions complexes : nous avons tenté d'interpréter les résultats, ce qui nous a permis de proposer un mécanisme des réactions étudiées.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMINES PRIMAIRES ACÉTYLÉNIQUES (*)

Par Mme ANDRÉE MARSZAK-FLEURY

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Aperçu historique sur la synthèse des amines acétyléniques.

PREMIÈRE PARTIE

Synthèse de la propargylamine par la réaction de Delépine et étude de quelques réactions de ce produit. Synthèse des homologues de la propargylamine.

- 1) Exposé historique de la réaction de Delépine.
- 2) Synthèse de la propargylamine à partir des arylsulfonates de propargyle.
- 3) Réactions effectuées avec la propargylamine.
- 4) Synthèse des homologues de la propargylamine par la réaction de Delépine.
- 5) Partie expérimentale

DEUXIÈME PARTIE

Recherche sur l'application de la méthode de Delépine aux composés α, ω -dihalogénés.

- 1) Aperçu historique sur les amines primaires halogénées
- 2) Synthèse du chlorhydrate de chloro-4 amino-1 butyne-2 à partir du dichloro-1-4 butyne-2.
- 3) Synthèse du chlorhydrate de chloro-4 amino-1 butène-2.
- 4) Synthèse du chlorhydrate de bromo-4 amino-1 butane.
- 5) Synthèse du diamino-1-4 butyne-2 à partir du dichloro-1-4 butyne.
- 6) Essais d'extension de la réaction de Delépine à différents composés acétyléniques α, ω -dihalogénés.
- 7) Réactions effectuées à partir du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2.
- 8) Réactions effectuées à partir du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2.
- 9) Partie expérimentale.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, et soutenue le 8 juillet 1957 devant la commission d'examen.

TROISIÈME PARTIE

Synthèse, réactions et dédoublement de l'amino-3 butyne-1.

- 1) Synthèse de l'amino-3 butyne-1.
- 2) Propriétés chimiques de l'amino-3 butyne-1.
- 3) Aperçu historique sur l'influence d'une liaison non saturée sur le pouvoir rotatoire.
- 4) Dédoublement de l'amino-3 butyne-1.
- 5) Partie expérimentale.

CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

La chimie des acétyléniques a pris ces dernières années une extension si considérable que déjà l'étude d'une seule classe de produits : carbures, alcools, etc., renfermant une triple liaison, constitue en elle-même un chapitre important de la chimie organique.

Il en est ainsi de la série des amines tertiaires acétyléniques et de leurs sels d'ammoniums quaternaires, série presque nouvelle, qui s'est rapidement développée, tant à cause de l'intérêt propre de ces produits dans le domaine chimique et pharmacodynamique que par les perspectives ouvertes par leur étude.

Le présent travail est consacré aux composés acétyléniques à fonction amine primaire. Tandis que les amines tertiaires acétyléniques ont fait l'objet d'assez nombreux travaux, ce sujet était resté presque inabordable depuis Paal qui, en 1889, signala la propargylamine et ne fut repris que dans un très récent travail de Chauvelier et Gaudemar.

Pour préparer de telles bases, il nous a semblé que l'emploi de la méthode de Delépine pourrait présenter un grand intérêt. Comme on le sait, cette méthode consiste à utiliser, comme produit intermédiaire, les combinaisons des halogénures d'alcoyles avec l'hexaméthylène-tétramine $C_6H_{12}N_4$, RX qui, par scission en milieu acide, conduisent aux amines primaires RNH_2 . L'obtention du composé quaternaire à partir d'un halogénure, comme sa décomposition, peuvent avoir lieu dans des conditions de température modérées, ce qui est parfois essentiel pour que la triple liaison soit respectée. D'autre part, on aboutit ainsi à la seule amine primaire, à l'exclusion d'amine mono- ou di-substituée. Cette méthode devait donc être un outil de choix pour la préparation des amines primaires acétyléniques. Elle nous a permis en fait d'en préparer une série et nous pensons que cette liste est loin d'être close.

Il nous a semblé intéressant de voir ensuite ce que donnerait la même méthode appliquée au cas des dihalogénures acétyléniques. Selon

le nombre de molécules d'hexaméthylènetétramine entrant en combinaison avec une molécule de dihalogénure, on pouvait aboutir soit aux amines chlorées, soit aux diamines, soit à un mélange des deux.

Les essais entrepris avec le dichlorobutyne ont montré l'importance primordiale que joue, dans ces conditions, le choix du solvant au cours de la formation du sel d'ammonium et nous ont permis d'obtenir, soit le chlorhydrate d'amino-1 chloro-4 butyne-2 :



soit le diamino-1-4 butyne-2 $\text{H}_2\text{NCH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Le premier de ces produits, grâce à ses trois fonctions différentes, nous a servi de matière de base pour de nombreuses synthèses.

Notre attention a été ainsi attirée sur les amines primaires chlorées, produits assez mal connus, et nous avons profité des résultats obtenus en série acétylénique pour les appliquer en série éthylénique et saturée.

Afin de compléter notre étude sur les amines acétyléniques primaires, nous avons cherché à préparer une amine du type :



le groupe aminé étant fixé sur un carbone secondaire. L'amine de ce genre la plus simple devait être l'amino-3 butyne-1 :



Nous savions que la méthode de Delépine n'avait pu être employée pour préparer les amines primaires du type $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{R}'$ sauf dans le cas de l' α -phényléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$. Tablant sur les analogies électroniques existant entre un groupe phényle et un groupe acétylénique, nous avons espéré préparer ainsi l'amino-3 butyne-1. Nos essais ont échoué et, pour réussir à obtenir ce composé, nous avons emprunté une méthode tout à fait différente, mise au point entre temps par Hennion et Teach : l'ammonolyse d'un halogénure acétylénique dans l'ammoniac liquide.

Si nous nous sommes attachés à la préparation de ce produit, c'est que cette amine possède un carbone asymétrique et qu'elle correspond, en série acétylénique, à l'amino-2 butane $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, base dont l'isomère dextrogyre existe dans la nature à l'état de sénevol.

Cette synthèse devait nous donner la possibilité d'effectuer pour la première fois le dédoublement d'une amine à fonction acétylénique et d'enrichir ainsi les connaissances sur l'influence de la triple liaison sur le pouvoir rotatoire, sujet très controversé.

Nous diviserons ce travail en trois parties, que nous ferons précéder d'un aperçu historique sur la synthèse des amines acétyléniques.

Dans la première partie, après un exposé sur la réaction de Delépine, nous décrirons l'application de cette méthode à la synthèse de la propargylamine, puis nous étudierons certaines réactions de cette dernière.

Nous exposerons ensuite la synthèse de quelques homologues de la propargylamine.

La deuxième partie sera consacrée à l'application de la réaction de Delépine aux composés dihalogénés. Nous y décrirons la synthèse, à partir du dichloro-1-4 butyne-2, du chlorhydrate du chloro-4 amino-1 butyne-2 et, à titre comparatif, la synthèse analogue du chlorhydrate de chloro-4 amino-1 butène-2 et bromo-4 amino-1 butane.

Nous exposerons ensuite la possibilité d'obtention du diamino-1-4 butyne-2 en modifiant les conditions réactionnelles.

Nous signalerons également quelques essais effectués en vue d'étendre la réaction de Delépine à d'autres cas de dihalogénures acétyléniques.

Enfin nous décrirons une série de synthèses réalisées à partir d'amino-1 chloro-4 butyne-2 et d'amino-1 chloro-4 butène-2.

Dans la troisième partie seront traités la synthèse, les réactions et le dédoublement de l'amino-3 butyne-1.

Les détails expérimentaux seront consignés à la fin de chacune de ces parties.

Aperçu historique sur la synthèse des amines acétyléniques. — Ce n'est qu'au cours des vingt dernières années que l'étude des amines acétyléniques a pris une grande extension.

Pourtant, déjà en 1889, Paal (1) réussit à obtenir pour la première fois une amine acétylénique, la propargylamine $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$, à partir de la dibromo 2-3 propylamine, en éliminant deux molécules d'hydracide. Sans isoler la base, il en prépara un certain nombre de dérivés.

En 1892, Bode (2), en marge d'un important travail sur les dérivés de la neurine et de la choline, réussit à préparer à partir du bromure de monobromovinyl triméthylammonium, une base quaternaire portant un groupement acétylénique $\text{HC} \equiv \text{CN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, que, sans l'isoler, il transforma en chloroplatinate et en chloroaurate correspondants.

Krafft et Heizmann (3) en 1900 signalèrent avoir isolé et distillé l'amino-1 hexadécyne-1 $\text{C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{C} \equiv \text{CNH}_2$ qu'ils avaient obtenu par réduction du dérivé nitré correspondant.

Notons que, dans ces deux travaux, il s'agit de composés dont le groupe azoté est fixé sur la fonction acétylénique.

Plus tard, en 1913, Viguier (4) obtint le diéthylamino-4 hepta diyne-2-5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}(\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$ au lieu de l'aldéhyde tétrolique attendu, par action du bromo magnésien du propyne sur le diéthylformamide.

En 1925 et en 1927, von Braun et ses collaborateurs (5), puis von Braun et Tauber (6), dans le cadre d'une étude très étendue sur les forces relatives d'affinités propres aux divers radicaux, préparèrent une série d'amines acétyléniques, la propargyl aniline et plusieurs produits apparentés, soit en créant la triple liaison, à partir des dérivés éthyléniques bromés correspondants, soit en introduisant un radical acéty-

lénique à l'aide du bromure d'amypropargyle ou de phényl propargyle.

Robin (7), en 1929, parvint à isoler des amines acétyléniques par action de l'ammoniac sur les esters chlorhydriques des diaryl aryléthynyl carbinols.

Nous voyons que, jusque-là, il n'y avait guère eu d'étude systématique sur la préparation des amines acétyléniques. C'est à Mannich et Chang (8) que l'on doit le travail fondamental (1933) qui devait donner une nouvelle orientation à cette question, travail faisant partie de leur étude générale sur l'amino-méthylation des composés à H mobile (réaction de Mannich).

Ces chercheurs réussirent, en faisant agir sur le phényl acétylène, conjointement le formaldéhyde et les amines secondaires, à obtenir les amines tertiaires acétyléniques :

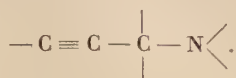


Cette méthode fut appliquée par Coffmann (9), puis Carothers (10) au cas du vinylacétylène.

En 1939, un brevet de l'I. G. Farben (11) signala qu'en présence de catalyseurs et sous pression, l'acétylène lui-même subit une ou deux fois l'amino-alcoylation en donnant une mono- et une di-amine acétylénique.

Enfin, Jones, Marszak et Bader (12), puis Marszak et ses collaborateurs (13-19) généralisèrent cette réaction et montrèrent qu'elle est réalisable dans des conditions modérées, même avec des composés tels que l'hexyne-1, l'heptyne-1, etc., dans lesquels l'atome d'hydrogène de la fonction acétylénique vraie n'est pas activé par la conjugaison de la triple liaison avec une double liaison éthylénique ou un noyau benzénique. Ils l'étendirent aux cas des alcools, des esters et des éthers acétyléniques. Ils firent toutefois ressortir le fait que la présence d'un hydroxyle libre en α semble freiner la réaction. Ces auteurs préparèrent ainsi toute une série d'amines tertiaires acétyléniques et de sels d'ammoniums quaternaires. Certains de ces derniers sont doués de propriétés physiologiques intéressantes.

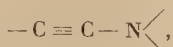
Par application de la méthode de Mannich, on ne peut évidemment aboutir qu'à des composés portant l'ensemble de chaînons suivant :



Par analogie avec les alcools α -acétyléniques, on les désigne sous le nom d'amines α -acétyléniques bien que l'atome d'azote ne soit pas au voisinage direct de la triple liaison. A ce type se rattachent aussi une série d'amines de formulé générale : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ préparées récemment par Parcell et Pollard (20) à partir du diéthyl amino-1 propyne-2, en faisant agir un halogénure d'alcoyle sur le dérivé sodé

de cette amine dans l'ammoniac liquide, technique inspirée par les travaux de Lebeau (21).

Si l'on excepte les deux cas signalés plus haut de type :



on ne connaissait jusqu'à ces dernières années que les amines α -acétyléniques.

En 1951, Marszak et Epsztejn (22) obtinrent, par action de la diméthylamine sur le benzène sulfonate de butyne-1 ol-4, le diméthyl amino-1 butyne-3 $HC \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_2$ et, à partir de ce dernier, d'autres amines β -acétyléniques $RC \equiv C(CH_2)_2N(CH_3)_2$, puis Marszak et ses collaborateurs, en France (23-25) ainsi que Campbell, Fatora et Campbell (26) aux États-Unis préparèrent des séries d'amines β , γ , δ , etc., acétyléniques par des méthodes variées. Signalons aussi, dans cette classe de produits, ceux obtenus par Dufraisse et ses collaborateurs (27) (28) dans lesquels la fonction amine est séparée du groupe acétylénique par un noyau benzénique.

On voit donc que la chimie des amines acétyléniques s'est largement développée au cours des dernières années. Toutefois, nous devons remarquer que tous ces travaux, si l'on en excepte l'étude initiale de Paal datant de 1889, concernent les amines tertiaires.

L'étude de la préparation des amines primaires acétyléniques n'avait pas été abordée à notre connaissance lorsqu'en 1951, Chauvelier et Gaudemar (29) étudiant les réactions du bromure de propargyle avec l'ammoniaque préparèrent et isolèrent entre autres l'amino-3 propyne-1.

En 1953, Hennion et Teach (30), reprenant une technique découverte par Lebeau (21) en 1905 réalisèrent l'ammonolyse d'une série d'halogénures d'éthynyl carbinols secondaires et tertiaires et aboutirent aux amines primaires du type $RC(R_1)(NH_2) \cdot C \equiv CH$.

PREMIÈRE PARTIE

Synthèse de la propargylamine par la réaction de Delépine

et étude de quelques réactions de ce produit.

Synthèse des homologues de la propargylamine.

1) *Exposé historique de la réaction de Delépine.* — L'aptitude de l'hexaméthylènetétramine à se combiner avec les halogénures d'alcoyle en formant des composés bien cristallisés analogues aux sels d'ammonium quaternaires a été signalée par Wohl (31) en 1886. Cet auteur, en faisant

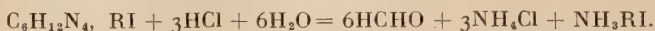
agir l'iodure de méthyle sur une solution d'hexaméthylènetétramine dans l'alcool absolu, avait obtenu une bouillie d'aiguilles de composition correspondant à $C_6H_{12}N_4$, CH_3I . Il avait noté une odeur de formol lorsqu'on chauffe cette combinaison avec un excès d'acide sulfurique et avait entrevu la formation de méthylamine.

C'est à M. Delépine (32) (33) qu'est due l'étude systématique de la décomposition des combinaisons de l'hexaméthylènetétramine et des halogénures d'alcoyle, étude qui parut dans une série de mémoires en 1895-1897 et qui a conduit à l'établissement d'un procédé de préparation des amines primaires de grande valeur.

Cet auteur admettait que, par analogie avec la décomposition de l'hexaméthylènetétramine par l'acide chlorhydrique aqueux :



les iodoalcoylates réagissent suivant le schéma :



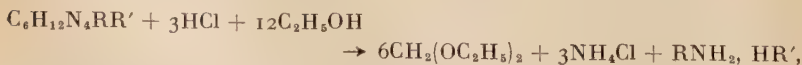
L'action hydrolysante a lieu entre l'azote et le carbone des groupes méthyléniques de l'hexaméthylènetétramine :



qui sont plus faiblement liés à cet azote que le reste R. Les corps ainsi engendrés doivent être des sels d'amines primaires.

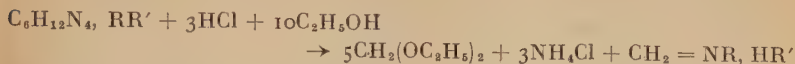
Il vérifia son hypothèse d'abord sur la combinaison de l'hexaméthylènetétramine avec l'iodure de méthyle puis sur celle avec l'iodure d'amyle.

Il préconisa ensuite l'emploi de chloroforme comme milieu pour l'obtention des combinaisons d'hexaméthylènetétramine et d'halogénures d'alcoyle. Pour effectuer leur décomposition, il conseilla d'opérer en milieu alcoolique, ce qui a l'avantage d'accélérer le départ de formaldéhyde qui se trouve transformé en formal diéthylique. Ce produit est distillé, le chlorure d'ammonium essoré et l'opération répétée deux fois avec des quantités de réactif moindres. L'équation totale de la réaction devient alors :



R étant le radical alcoolique, R' le radical acide de l'ester minéral employé. L'allylamine et la benzylamine furent ainsi obtenues avec de bons rendements.

Delépine attribua la nécessité d'effectuer des attaques répétées à la formation d'une phase intermédiaire, combinaison d'amine et de formaldéhyde :



dont la destruction est difficile. Dans le cas de la combinaison du chlorure de benzyle et de l'hexaméthylènetétramine, il démontra en effet l'existence du corps intermédiaire dans le résidu de la première distillation.

Nous laisserons de côté, ici, l'étude des nombreuses combinaisons de l'hexaméthylènetétramine et des halogénures d'alcyle. C'est surtout aux alentours de l'année 1915 que ces composés ont été l'objet de nombreux travaux, lorsque la chimie pharmacologique de l'eurotropine a pris un grand développement. Signalons, à ce propos, les mémoires de Jacobs et Heidelberger (34) (35) dans lesquels sont décrits un grand nombre de ces composés et notons, ce qui est important pour la suite de ce travail, le fait que Hahn et Walter (36) firent agir avec succès les esters aryl sulfoniques sur l'hexaméthylènetétramine. L'étude de la réaction de Sommelet (37) (décomposition de ces mêmes combinaisons en milieu aqueux ou alcoolique neutre, aboutissant à l'obtention d'aldéhydes) donna lieu aussi à de nouvelles recherches sur leur préparation (thèse de Deroux) (38).

En ce qui concerne l'obtention des amines primaires, M. Delépine et Jaffeux (39) (40) en 1921-1922 ont montré l'extension que pouvait prendre cette réaction, surtout pour la préparation des amines aliphatiques dans lesquelles la fonction amine est reliée à un carbone primaire. Ils mentionnèrent qu'au-delà du terme en C_7 , la combinaison dans le chloroforme n'avait pu se faire et, qu'à l'exception de l'iodo-2 propane, aucun halogénure portant l'halogène sur un carbone secondaire ou tertiaire n'avait pu donner de composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine. Ils notèrent, en outre, que parmi les divers halogénures ce sont les iodures qui agissent le plus facilement et les chlorures le plus difficilement.

S'il s'était écoulé un certain laps de temps entre les premiers mémoires de Delépine et les communications faites en collaboration avec Jaffeux (39) (40) sur ce sujet, son travail avait pourtant été mis à profit entre temps par de nombreux chercheurs, en particulier par Mannich et Hahn (41) qui, en 1911, avaient appliqué sa méthode pour l'obtention des α -aminocétone en effectuant la combinaison à froid dans l'alcool et en la décomposant aussi à froid.

Galat et Elion (42), en 1939, modifièrent eux aussi le procédé, en préparant la combinaison dans l'alcool et en effectuant *in situ* la substitution de l'iode au chlore et au brome.

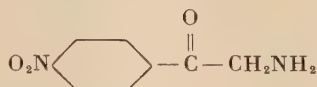
En 1944, Reichert et Dornis (43) (44) (45) employèrent le gaz sulfureux pour la décomposition des halogénures d'(aryl méthyl) hexaméthylènetétramine.

Graymore (46), en 1947, étudia la phase intermédiaire signalée par Delépine, la méthylène imine cyclique qu'il obtint par décomposition, au moyen de l'ammoniac, de la combinaison du chlorure de benzyle et de l'hexaméthylènetétramine. A partir de cette imine, il aboutit en présence d'un excès d'acide chlorhydrique à la benzylamine, tandis qu'en opérant avec les deux tiers de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire, il obtint l'aldéhyde, effectuant ainsi la réaction découverte par Sommelet.

Parmi les travaux récents soulignant l'importance qu'a prise la méthode de Delépine, notons celui de Wender (47) concernant l'obtention de la β -alanine et surtout ceux de Long et Troutman (48) au sujet de la préparation du camphénicol. Ces auteurs ont choisi ce procédé pour passer du composé :



à l'aminocétone :



en opérant dans le chlorobenzène.

Enfin, nous voulons mettre à part la contribution d'André et Vernier (49) à cette étude qui, en 1931, signalèrent que le bromure d' α -phénéthyle se combine avec l'hexaméthylènetétramine, en milieu chloroformique, et que le produit obtenu peut être transformé avec un bon rendement en α -phényléthylamine. C'est le seul cas, à notre connaissance, hormis le iodo-2 propane, où la réaction ait pu être menée à bien avec un halogénure correspondant à un alcool secondaire.

2) **Synthèse de la propargylamine à partir des arylsulfonates de propargyle.** — Une étude sur la préparation de la propargylamine par la méthode de Delépine avait pour nous un double intérêt. Elle devait nous permettre de vérifier si cette méthode est applicable en série acétylénique, et, le cas échéant, d'obtenir facilement la propargylamine, tête de série et base encore peu étudiée.

Comme nous l'avons vu, cette dernière, découverte par Paal (1), a été récemment obtenue par Chauvelier et Gaudemar (29) par application de la méthode d'Hofmann au bromure de propargyle. Ce procédé fournit un mélange de propargylamine, de dipropargylamine, de tripropargylamine et de tétrapropargylammonium.

Au lieu d'employer les halogénures de propargyle comme produit de départ, nous avons préféré utiliser les arylsulfonates de propargyle. Ces esters, plus facilement maniables que les halogénures, peut-être moins toxiques, fournissent des combinaisons avec l'hexaméthylène-tétramine. Nous nous sommes adressés en premier lieu au benzène sulfonate de propargyle qui avait été préparé par Schlichting et Klager (50) par action à froid du benzène sulfochlorure sur l'alcool propargylique en présence de lessive de soude et qui a pu être distillé dans notre laboratoire. Il a fourni, très aisément, presque quantitativement, un composé d'addition avec l'hexaméthylènetétramine :



Cette combinaison a d'abord été traitée par l'acide chlorhydrique hydroalcoolique dans les conditions indiquées par Delépine :



mais comme il s'agissait d'obtenir la propargylamine, très miscible à l'eau et difficilement épuisable par l'éther en solution aqueuse, nous avons dû, pour isoler la base, effectuer une extraction continue. Nous avons ainsi obtenu la base cherchée en solution dans l'éther, avec un rendement de l'ordre de 50 à 60 p. 100.

Nous avons ensuite employé le *p*-toluène sulfonate de propargyle (également déjà préparé par Schlichting et Klager), qui donne aussi une combinaison avec l'hexaméthylènetétramine :



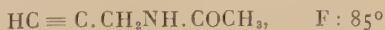
Par décomposition de cette nouvelle combinaison, nous avons eu la propargylamine avec un rendement de 75 à 80 p. 100.

Nous devons noter ici que l'amine propargylique obtenue ainsi est encore chargée d'eau. Son obtention à l'état anhydre est assez délicate ; elle nécessite plusieurs distillations successives sur la potasse. En pratique, nous avons utilisé la propargylamine à l'état de chlorhydrate et n'avons préparé l'amine libre que lorsqu'il en était besoin.

Nous avons vérifié la pureté du produit obtenu en effectuant un double contrôle : dosage de l'alcalinité et dosage de la fonction acétylénique, selon la méthode de Koulkes et Marszak (51).

3) **Réactions effectuées avec la propargylamine.** — Nous avons effectué sur la propargylamine quelques réactions classiques caractéristiques d'une part des amines primaires et d'autre part des composés acétyléniques vrais.

Ainsi, nous en avons préparé aisément les dérivés acétylé :



et *p*-nitrobenzoylé :



lesquels à notre connaissance n'avaient pas encore été décrits. Nous avons synthétisé également, à fin d'une étude sur certaines propriétés pharmacologiques, le dérivé β -chloro propionylé :



Ce dernier a été obtenu avec un bon rendement, suivant une méthode due à Cassel et Kushner (52), par action du chlorure de chloropropionyle sur le chlorhydrate de propargylamine, en présence de lessive de soude.

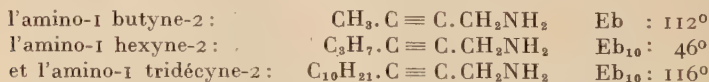
Le dérivé acétylé a été hydrogéné et a fourni le dérivé saturé attendu correspondant.

En ce qui concerne le second groupe de réactions, nous avons constaté qu'on peut transformer la fonction acétylénique vraie en acétylénique bisubstitué par la méthode d'allongement de la chaîne, due en premier lieu à Lebeau (53) et appliquée au cas des amines acétyléniques tertiaires par Parcell et Pollard (54).

Ainsi, en faisant agir au sein de l'ammoniac liquide un halogénure ou un sulfate d'alcoyle sur le dérivé sodé de la propargylamine obtenu directement *in situ* à partir de son chlorhydrate sous l'action de l'amidure de sodium, on peut préparer les homologues voulus de la propargylamine :

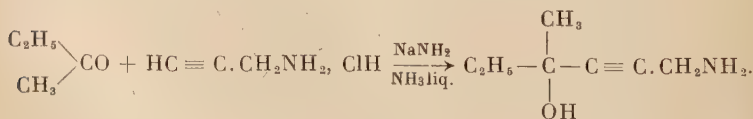


Par cette voie, nous avons synthétisé, à titre d'exemple :



tous produits nouveaux.

De façon analogue, en faisant agir sur le dérivé sodé de la propargylamine, la méthyl éthyl cétone, nous avons obtenu un amino alcool acétylénique, l' amino-1 hydroxy-4 méthyl-4 hexyne-2. F : 48°.



4) **Synthèse des homologues de la propargylamine.** — Nous avons, en premier lieu, cherché à étendre la réaction de Delépine aux homologues supérieurs de la propargylamine de formule :



qui, comme nous l'avons vu, peuvent être aussi préparés à partir de la propargylamine, par alcoylation.

Pour la synthèse du premier homologue, l'amino-1 butyne-2 :

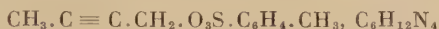


nous avons effectué la combinaison de l'hexaméthylènetétramine avec un dérivé arylsulfoné du butyne-2 ol-1 $CH_3.C \equiv C.CH_2OH$, alcool connu, obtenu pour la première fois à partir du propyne-1 (55).

Nous l'avons préparé à partir de l'alcool propargylique en bloquant l'hydroxyle par le dihydropyrane, selon Paul (56) et Henbest, Jones et Walls (57), puis en substituant alors l'hydrogène de la fonction acétylénique par un reste méthyle, technique employée par Conia (58) pour l'obtention d'autres homologues supérieurs de l'alcool propargylique.

Ce même alcool a été également synthétisé à partir du dichloro-1-3 butène-2 $CH_3.CCl = CH.CH_2Cl$ selon une méthode récente indiquée par Ashworth, Mansfield et Whiting (59).

Le *p*-toluène sulfonate de cet alcool a donné aisément, avec l'hexaméthylènetétramine, une combinaison :



que l'on a décomposée, d'après les prescriptions de Delépine, par une solution chlorhydro-alcoolique. La solution obtenue après séparation du chlorure d'ammonium et concentration a été traitée par la lessive de soude et soumise à une extraction continue par l'éther. La solution étherée, neutralisée par l'acide chlorhydrique, a fourni le chlorhydrate cherché à un état de pureté satisfaisant.

L'obtention de la base, l'amino-1 butyne-2 :



est plus délicate, car, comme pour tous les homologues inférieurs de cette série, son hygroscopicité et le fait qu'elle se carbonate très rapidement rendent difficile sa préparation à l'état pur.

Le terme suivant, l'amino-1 pentyne-2, $C_2H_5.C \equiv C.CH_2NH_2$ a été obtenu à partir du chloro-1 pentyne-2 $C_2H_5.C \equiv C.CH_2Cl$. Ce composé a été préparé dans notre laboratoire par une méthode mise au point par Marszak et Epsztein (60) c'est-à-dire, par coupure, au moyen du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, de l'éthoxy-1 pentyne-2, lui-même obtenu par condensation du dérivé disodé de l'alcool propargylique avec le bromure d'éthyle dans l'ammoniac liquide :



La réaction de Delépine s'est effectuée normalement avec ce composé; toutefois, ici aussi l'amine cherchée s'est montrée difficile à préparer

directement et nous avons préféré isoler d'abord son chlorhydrate. Pour cela, après la décomposition habituelle en milieu chlorhydro-alcoolique, on a concentré jusqu'à siccité puis, par épuisement avec l'alcool absolu, on a séparé le chlorhydrate du chlorure d'ammonium qui reste non dissous.

A partir de son chlorhydrate pur, nous avons pu obtenir l'amino-1 pentyne-2, cherché, $C_2H_5.C \equiv C.CH_2NH_2$, Eb : 116° .

L'amino-1 hexyne-2 $C_3H_7.C \equiv C.CH_2NH_2$, Eb₁₀: 46° , a été préparé sans difficulté spéciale, en partant du chloro-1 hexyne-2, lui-même obtenu par scission du propoxy-1 hexyne-2 selon la méthode indiquée plus haut (60).

Avant de décrire la synthèse des homologues supérieurs, rappelons que Delépine et Jaffeux (39) s'étaient arrêtés dans leurs recherches aux carbures saturés en C_7 et que Deroux (38) avait noté l'abaissement de rendement pour l'obtention de la combinaison du dérivé halogéné et de l'hexaméthylènetétramine lorsqu'on s'élève dans la série.

Cette limite peut être imposée par deux ordres de faits, soit que la combinaison ne se forme pas, soit qu'elle soit soluble dans le milieu réactionnel.

En ce qui concerne la première cause, on est avantagé lorsqu'on travaille avec des composés α -acétyléniques $R.C \equiv C.CH_2X$ dans lesquels la présence d'une triple liaison en cette position rend l'halogène plus mobile. Ainsi, par exemple, la combinaison du bromo-1 hexyne-2 et de l'hexaméthylènetétramine se fait rapidement tandis qu'avec l'iodo-hexane elle est déjà très lente.

Marszak et Koulkes (61), dans notre laboratoire, après que nous eûmes obtenu les premières amines acétyléniques par application de la méthode de Delépine, préparèrent les amino-1 heptyne-2, octyne-2 et nonyne-2 à partir des halogénures correspondants, en employant la modification de Galat et Elion (42) qui consiste à opérer dans l'alcool et, si l'on part d'un chlorure ou d'un bromure, à travailler en présence d'iodure de sodium. D'autre part, Marszak et Koulkes ont observé qu'à partir d'une certaine longueur de chaîne, la combinaison d'halogénure et d'hexaméthylènetétramine est soluble dans le chloroforme.

Dans ces conditions il nous a semblé que l'intérêt de la méthode de Galat et Elion dans le cas de certains acétyléniques doit être imputé surtout au facteur de solubilité et pas tellement au fait qu'on substitue l'iodure au chlorure ou au bromure moins actifs.

Reprenant ces essais, nous avons pu montrer qu'on pouvait, dans le cas du bromo-1 heptyne-2 $C_4H_9.C \equiv C.CH_2Br$ effectuer la combinaison directement dans le chloroforme puis l'isoler, soit par précipitation par le tétrachlorure de carbone, soit en chassant le solvant.

Sur le tableau qui suit sont consignées les constantes de la propargylamine déjà connue (29), ainsi que celles de quelques-unes de ses homo-

logues préparés dans notre laboratoire (61) (126) (127) (128), soit par application de la méthode de Delépine aux halogénures ou arylsulfonates d'alcynyles, soit par substitution dans la propargylamine de l'hydrogène de la fonction acétylénique vraie par un reste alcoyle.

AMINES PRIMAIRES ACÉTYLÉNIQUES

Formule	Eb	n_D	d_{20}^{20}	Chlorhydrate F
1) $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. . .	83°	$n^{14,5} : 1,4500$	$d^{15} : 0,867$	178°
2) $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	112°	$n^{20} : 1,4595$	$d_{20}^{20} : 0,856$	215°
3) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	119°	$n^{21} : 1,4570$	$d_{20}^{20} : 0,849$	180°
4) $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	Eb ₁₀ : 46°	$n^{17,5} : 1,4570$	$d_{20}^{20} : 0,844$	178°
5) $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	Eb ₁₅ : 68°	$n^{17} : 1,4610$	$d_{20}^{20} : 0,847$	164°
6) $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	Eb ₁₀ : 75°	$n^{14} : 1,4620$	$d_{20}^{20} : 0,846$	153°
7) $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	Eb ₇ : 82°	$n^{18} : 1,4618$	$d_{20}^{20} : 0,845$	161°
8) $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. .	Eb ₁₀ : 116° F. vers 20°			138°
9) $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. . .	Eb ₂₅ : 50°	$n^{21} : 1,4575$		172°

Nous avons cherché aussi à préparer des homologues de la propargylamine de type $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ où $n > 1$. Leur obtention s'est montrée plus délicate.

Nous avons en particulier cherché à appliquer la réaction de Delépine au cas de l'iodo-1 hexyne-5. La combinaison de l'hexaméthylènetétramine avec ce composé $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ se fait assez bien ; sa décomposition nous a fourni, avec un rendement de l'ordre de 25 p. 100, l'amine attendue : l'amino-1 hexyne-5 $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, Eb₂₅ : 50°, chlorhydrate, F : 172° dont la constitution a été confirmée aussi bien par le dosage de l'acétylénique vrai que par hydrogénation catalytique.

Partie expérimentale (1).

I. Préparation de la propargylamine $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{NH}_2$ (126). — COMPOSÉ D'ADDITION DU BENZÈNESULFONATE DE PROPARGYLE AVEC L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE : $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. — Dans

(1) Au cours de ce travail, toutes les distillations ont été effectuées sous azote.

un ballon de 1 litre, 84 g (0,6 mol/g) d'hexaméthylènetétramine pulvérisée sont introduits sur 240 cm³ de chloroforme. On ajoute alors 98 g (0,5 mol/g) de benzènesulfonate de propargyle (50), adapte un réfrigérant et porte très lentement à la température de 60°. La réaction amorcée, il y a une vive ébullition et un précipité abondant se forme. On le lave plusieurs fois au chloroforme afin d'éliminer les traces d'hexaméthylènetétramine. Après lavage à l'éther et séchage on a finalement 152 g d'un solide de $F = 178^\circ$. Rendement : 90 p. 100.

Anal. : $C_{18}H_{20}O_3N_4S$: Calc. p. 100 : N, 16,66 ; S, 9,52. — Tr. : N, 16,20 ; S, 9,20.

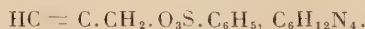
COMPOSÉ D'ADDITION DU *p*-TOLUÈNE SULFONATE DE PROPARGYLE ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE :



Il est préparé comme la combinaison du benzènesulfonate de propargyle et de l'hexaméthylènetétramine à partir de 140 g d'hexaméthylènetétramine pulvérisée, 850 cm³ de chloroforme et 185 g de *p*-toluène sulfonate de propargyle. On obtient 297 g de combinaison F : 173°.

Anal. : $C_{16}H_{22}O_3N_4S$: Calc. p. 100 : N, 15,99 ; S, 9,13. — Tr. : N, 15,90 ; S, 8,80.

DÉCOMPOSITION DE LA COMBINAISON :



Sur 157 g (0,45 mol/g) de cette combinaison introduits dans un ballon à distiller, on verse un mélange chlorhydroalcoolique constitué par 143 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (1,57 mol/g) et 350 cm³ d'alcool à 95°.

On chauffe avec précaution jusqu'à 60° sous azote. Il y a d'abord dissolution puis, la réaction débutant, il se dépose du chlorure d'ammonium ; on l'essore, on chasse l'acétal formé, par une très légère aspiration ; on ajoute à deux reprises sur ce mélange réactionnel une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et d'alcool (45 cm³ d'acide chlorhydrique et 115 cm³ d'alcool) et on poursuit la distillation de l'acétal et de l'alcool en essorant entre temps le chlorure d'ammonium nouvellement formé qui gêne cette distillation ; on chasse ensuite l'alcool et la majeure partie de l'acide chlorhydrique sous vide et on concentre finalement à température ordinaire jusqu'à un volume de 200 cm³ environ. On transvase alors dans un appareil à extraction continue et on ajoute avec précaution et en refroidissant 800 cm³ de lessive de soude. On effectue une extraction continue à l'éther en prenant la précaution de soustraire à plusieurs reprises la partie déjà extraite et de la remplacer par de l'éther pur afin d'éviter un trop long chauffage de l'amine propargylique en solution concentrée. Le parallélisme entre les résultats donnés par les

dosages de la fonction acétylénique et de l'alcalinité effectués sur les différentes fractions indique qu'on est en présence d'une solution étherée de 0,27 mol/g d'une amine acétylénique. Le rendement brut est de 60 p. 100.

DÉCOMPOSITION DE LA COMBINAISON :



La décomposition a été effectuée de même façon que pour la combinaison précédente, mais le rendement a atteint jusqu'à 80 p. 100.

OBTENTION DU CHLORHYDRATE DE PROPARGYLAMINE :



A travers les solutions étherées précédentes, on a fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec. Il s'est déposé une poudre jaunâtre hygroscopique que l'on a purifiée en effectuant des dissolutions dans l'alcool méthylique à froid et des précipitations par l'éther anhydre. On obtient un produit blanc. F : 178-179°.

Anal. : $\text{C}_3\text{H}_6\text{NCl}$: Calc. p. 100 : C, 39,34; H, 6,60; N, 15,30; Cl, 38,74. — Tr. : C, 38,95; H, 6,50; N, 14,90; Cl, 38,50.

OBTENTION DE LA PROPARGYLAMINE : $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{NH}_2$. — Sur 15 g de chlorhydrate de propargylamine introduits dans un ballon à distiller, on verse 75 cm³ de lessive de soude. On distille sous azote une première fraction d'amine propargylique titrant seulement 65 p. 100 d'acétylénique. Ce mélange aqueux est séché sur de la potasse en pastilles puis distillé. On doit répéter encore deux fois ce traitement avant d'avoir l'amine anhydre.

Eb : 83°; $n_D^{44,5}$: 1,4500 (Chauvelier et Gaudemar (29) indiquent : Eb : 84°; n_D^{16} : 1,4495).

II. *Réactions effectuées avec la propargylamine.* — ACÉTAMINO-1 PROPYNE-2 : $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$. — On traite 20 cm³ d'une solution aqueuse de chlorhydrate de propargylamine renfermant 0,025 mol/g de chlorhydrate par 3,5 g d'anhydride acétique puis par 3,5 g d'acétate de soude; on agite vigoureusement, on laisse reposer une heure, on ajoute de l'éther, lave à l'eau et sépare la couche étherée. On distille l'éther et chasse les traces d'anhydride acétique restant. On a ainsi 1 g de cristaux que l'on purifie par recristallisation dans le benzène. F : 85°.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$: Calc. p. 100 : C, 61,81; H, 7,26; N, 14,43. — Tr. : C, 61,95; H, 7,35; N, 14,55.

HYDROGÉNATION DE L'ACÉTAMINO-1 PROPYNE-2. — 4,95 g de produit ont été hydrogénés en présence de nickel de Raney en solution dans l'alcool éthylique. La quantité d'hydrogène absorbé a correspondu sensiblement à la quantité théorique. Après avoir filtré, chassé l'alcool, on a obtenu 3,7 g de propyl-acétamide : $E_{b_{15}} : 109^{\circ}$; $n_D^{18} : 1,4360$, déjà connu.

p-NITRO BENZOYLAMINO-1 PROPYNE-2 : $HC \equiv C.CH_2.NHCOC_6H_4.NO_2$. — Sur 0,55 g (0,01 mol/g) de propargylamine dissous dans 10 cm³ d'eau, on ajoute 10 cm³ de soude N et 1,85 g (0,01 mol/g) de chlorure de *p*-nitrobenzoyl. Il y a formation d'un précipité que l'on recristallise dans le benzène. F : 188°.

Anal. : $C_{10}H_8O_3N_2$: Calc. p. 100 : C, 58,80; H, 3,95; N, 13,72. — Tr. : C, 58,45; H, 4,05; N, 13,70.

β -CHLOROPROPIONYLAMINO-1 PROPYNE-2 :



Dans un ballon à 4 tubulures muni d'un dispositif d'agitation de deux ampoules à brome, d'un tube à dégagement et reposant dans un bain d'eau glacée, on introduit 2,75 g (0,03 mol/g) de chlorhydrate de propargylamine dissous dans 10 cm³ d'eau, ainsi que 50 cm³ d'éther. Simultanément, on fait tomber goutte à goutte 3,8 g (0,03 mol/g) de chlorure de chloropropionyle dans 5 cm³ d'éther et 6 cm³ de lessive de soude dans 10 cm³ d'eau. On agite une heure ; il y a formation d'un précipité marron que l'on essore. Sur le mélange réactionnel on effectue de plus une extraction à l'éther et après avoir chassé ce dernier on obtient encore 1,1 g de précipité. On a, en tout, 3,6 g de produit que l'on purifie par plusieurs recristallisations dans le cyclohexane. On obtient finalement 2,3 g de cristaux blancs. F : 87-88°.

Anal. : C_6H_8ONCl : Calc. p. 100 : C, 49,47; H, 5,54; N, 9,62; Cl, 24,36. — Tr. : C, 49,55; H, 5,55; N, 9,95; Cl, 24,00.

Préparation de l'amino-1 butyne-2 à partir de la propargylamine.

— CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1 BUTYNE-2 :



Dans un ballon à 4 tubulures (dont une plus large que les autres) muni d'un dispositif d'agitation, d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à carboglace, on prépare, selon la méthode ordinaire (97), une suspension d'amidure de sodium à partir de 8 g de sodium (0,34 at/g) dans 250 cm³ d'ammoniac liquide, en employant le nitrate ferrique comme catalyseur. On ajoute alors, tout en maintenant un courant d'azote, le chlorhydrate de propargylamine (13,7 g, soit 0,15 mol/g) à la température du reflux de l'ammoniac ; on laisse en

contact une demi-heure tout en agitant, puis on introduit par l'ampoule à brome, goutte à goutte, 18,9 g (0,15 mol/g) de sulfate diméthylque.

On abandonne en contact à la température du reflux de l'ammoniac pendant quelques heures, puis on laisse évaporer la majeure partie de celui-ci.

On décompose par 100 cm³ d'éther humide et 50 cm³ d'eau, tout en refroidissant extérieurement par la carboglace.

Après neutralisation par l'acide chlorhydrique, la couche aqueuse est séparée, traitée par un excès de lessive de soude et soumise à une extraction continue par l'éther. En neutralisant la partie extraite par l'acide chlorhydrique, on a obtenu 6 g de chlorhydrate d'amino-1 butyne-2. F (décompos.) vers 215°.

Ce produit ainsi que l'amine correspondante ont été aussi synthétisés par application de la méthode de Delépine au toluène sulfonate de butyne-2 ol-1 (voir plus bas description et analyses).

Préparation de l'amino-1 hexyne-2 à partir de la propargylamine : $C_3H_7.C \equiv C.CH_2NH_2$. — On fait agir dans les mêmes conditions que précédemment 18,4 g de bromure de propyle sur 13,7 g de chlorhydrate de propargylamine dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium préparé à partir de 8 g de sodium. Après décomposition par l'éther humide et l'eau, on décante et lave la couche aqueuse à l'éther, acidifie par l'acide chlorhydrique 2N et on extrait par l'eau le sel formé. Sur l'extrait on ajoute de la lessive de soude. L'amine cherchée se sépare mais il est préférable aussi de faire une extraction à l'éther. On obtient ainsi 5 g de produit brut Eb₁₅ : 37-50°. Rendement : 33 p. 100. Cette amine redistillée a fourni un produit : Eb₂₅ : 66° ; $n_D^{17,5}$: 1,4570.

Notons que nous avons préparé cette même amine en appliquant la réaction de Delépine au cas du chloro-1 hexyne-2 (voir plus bas préparation et analyses).

Préparation de l'amino-1 tridécyne-2 à partir de la propargylamine. — CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1 TRIDÉCYNE-2 :



On fait agir dans les mêmes conditions que ci-dessus 33,2 g de bromure de décyle sur 13,7 g de chlorhydrate de propargylamine dans l'ammoniac liquide en présence d'une suspension d'amidure de sodium préparé à partir de 8 g de sodium. On laisse en contact 12 heures à la température du reflux de l'ammoniac. On opère ensuite comme à l'habitude mais lorsqu'on neutralise par l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate attendu commence déjà à cristalliser dans la couche aqueuse. Après une nuit à la glacière, on obtient 4,6 g de précipité qui est recristallisé dans le benzène. F : 138°. Le dosage d'acidité effectué en milieu alcoolique

avec la phénol-phtaléine comme indicateur a donné 98 p. 100 de la valeur théorique.

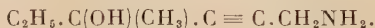
Anal. : $C_{13}H_{26}NCl$: Calc. p. 100 : C, 67,33; H, 11,31; N, 6,04; Cl, 15,34.
— Tr. : C, 66,95; H, 11,35; N, 6,35; Cl, 15,70.

Ce produit hydrogéné sur Ni Raney a fourni le chlorhydrate de tri-décylamine déjà connu.

AMINO-1 TRIDÉCYNE-2 : $C_{10}H_{21}.C \equiv C.CH_2NH_2$. — 2,5 g de chlorhydrate d' amino-1 tridécyne-2 en solution aqueuse ont été décomposés par de la lessive de soude. On a distillé après séchage la base obtenue : Eb_{10} : 116°. F : vers 20°.

Anal. : $C_{13}H_{26}N$: Calc. p. 100 : N, 7,17. — Tr. : N, 7,55.

Préparation d' amino-1 hydroxy-4 méthyl-4 hexyne-2.



Dans le même appareil que précédemment, après avoir préparé une suspension d'amidure de sodium (8 g de sodium, soit 0,34 at/g) dans 250 cm³ d'ammoniac liquide, on ajoute peu à peu 13,7 g (0,15 mol/g) de chlorhydrate de propargylamine. On agite encore 30 minutes, puis on introduit goutte à goutte 12 g (0,17 mol/g) de méthyléthylcétone. On poursuit l'agitation pendant 6 heures en laissant revenir progressivement à température ambiante, l'ammoniac étant ainsi chassé. On introduit 50 cm³ d'éther anhydre et on décompose alors, en refroidissant au début extérieurement par la carboglace, par 100 cm³ d'éther humide et 50 cm³ d'eau. On filtre et neutralise par l'acide chlorhydrique et on lave à l'éther. Sur la couche aqueuse on ajoute de la lessive de soude en présence d'éther, on effectue une extraction, sèche sur sulfate de soude et chasse l'éther. On obtient ainsi 8 g d'un produit qui cristallise à la longue.

$Eb_{0,05}$: 75°; n_D^{20} : 1,4880; F : 48°5.

Anal. : $C_7H_{13}ON$: Calc. p. 100 : C, 66,10; H, 10,30; N, 11,01. — Tr. : C, 66,24; H, 10,32; N, 11,22.

Au cours de l'hydrogénation catalytique sur nickel Raney cette base absorbe la quantité théorique d'hydrogène, fournissant l' amino-1 hydroxy-4 méthyl-4 hexane.

Eb_{10} : 107°; n_D^{20} : 1,4610.

Anal. : $C_7H_{17}ON$: Calc. p. 100 : N, 10,68. — Tr. : N, 10,72.

III. *Synthèse des homologues de la propargylamine par la réaction de Delépine.* — *Préparation de l'amino-1 butyne-2.* — Comme matière première, nous avons utilisé le butyne-2 ol-1 que nous avons préparé, comme il a déjà été indiqué dans la partie théorique, par deux voies différentes :

a) à partir de l'alcool propargylique, en bloquant la fonction alcool par le dihydropyranne (56) (57) et en substituant alors l'hydrogène de la fonction acétylénique vraie par un reste méthyle, en opérant dans l'ammoniac liquide et utilisant le sulfate de méthyle comme agent alcoylant (58) ;

b) à partir du dichloro-1-3 butène-2, par l'intermédiaire du chloro-3 butène-2 ol-1, selon une prescription décrite dans *Organic Syntheses* (59) *p-toluène sulfonate de butyne-2 ol-1* :



Dans un ballon de 500 cm³, à quatre tubulures, muni d'une ampoule à brome, d'un tube de dégagement, d'un thermomètre plongeant, et refroidi par un bain d'eau glacée, on introduit 26,6 g (0,38 mol/g) de butyne-2 ol-1 et 63 g (0,33 mol/g) de *p*-toluène sulfochlorure, puis on verse goutte à goutte 33,5 cm³ de lessive de soude en maintenant la température au-dessous de 20°. On agite encore 12 heures, puis on ajoute 35 cm³ d'eau, on effectue ensuite une extraction au benzène, on le chasse à la trompe sous azote et on obtient ainsi, après recristallisation dans le cyclohexane, 45 g de *p*-toluène sulfonate de butyne-2 ol-1. F : 49,5°.

Anal. : C₁₁H₁₂O₃S : Calc. p. 100 : C, 58,92 ; H, 5,40 ; S, 14,27. — Tr. : C, 58,65 ; H, 5,45 ; S, 14,40.

COMPOSÉ D'ADDITION DU *p*-TOLUÈNE SULFONATE DE BUTYNE-2 OL-1 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE : CH₃.C ≡ C.CH₂.O₃S.C₆H₄.CH₃, C₆H₁₂N₄. — On introduit 22,4 (0,1 mol/g) de *p*-toluène sulfonate de butyne-2 ol-1 et 14 g (0,1 mol/g) d'hexaméthylènetétramine dans 60 cm³ de chloroforme. La combinaison commence à se faire à froid. On chauffe 2 heures à reflux. Après avoir essoré, lavé au chloroforme, puis à l'éther, on a 35 g (0,096 mol/g) du produit d'addition de *p*-toluène sulfonate de butyne-2 ol-1 et d'hexaméthylènetétramine. F : 184°.

Anal. : C₁₇H₁₈O₃N₄S : Calc. p. 100 : S, 8,78. — Tr. : S, 8,60.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1 BUTYNE-2 : CH₃.C ≡ C.CH₂NH₂, ClH. — La décomposition de la combinaison décrite ci-dessus est effectuée sur 33 g de produit dans les mêmes conditions que pour l'obtention de la propargylamine. Après l'extraction continue, on acidifie par l'acide chlorhydrique et obtient 3,2 g (0,03 mol/g) de chlorhydrate d'amino-1

butyne-2 (rendement : 33 p. 100) que l'on a purifié par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. F (décompos.) : vers 215°.

Anal. : C_4H_8NCl : Calc. p. 100 : C, 45,50 ; H, 7,63 ; N, 13,27 ; Cl, 33,59. — Tr. : C, 45,40 ; H, 7,95 ; N, 13,40 ; Cl, 33,50.

AMINO-1 BUTYNE-2 : $CH_3.C \equiv C.CH_2NH_2$. — 3,5 g du chlorhydrate précédent sont décomposés par de la lessive de soude. Après séchage prolongé sur des pastilles de potasse et distillation sur la potasse, on obtient l'amine :

Eb : 112° ; n_D^{20} : 1,4595 ; d_{20}^{20} : 0,866. — R. M. : Calc. : 22,23 ; tr. : 21,76.

Anal. : C_4H_7N : Calc. p. 100 : N, 20,27. — Tr. : N, 20,25.

Nous devons signaler ici que l'hygroscopicité et la vitesse de carbonatation des bases du type $RC \equiv C.CH_2NH_2$, surtout pour les termes inférieurs, rendent les mesures physiques difficiles.

Préparation de l'amino-1 pentyne-2. — COMPOSÉ D'ADDITION DU CHLORO-1 PENTYNE-2 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE :



On laisse deux jours en contact une solution de 24,5 g de chloro-1 pentyne-2 (0,239 mol/g) et de 33,6 g d'hexaméthylènetétramine (0,24 mol/g) dans 120 cm³ de chloroforme. Il se forme, sans qu'on ait besoin de chauffer, 54 g de combinaison $C_2H_5.C \equiv C.CH_2Cl, C_6H_{12}N_4$ que l'on lave au chloroforme, puis à l'éther. F (décompos.) : vers 195°.

Anal. : $C_{11}H_{18}N_4Cl$: Calc. p. 100 : Cl, 14,60. — Tr. : Cl, 14,35.

CHLORHYDRATE DEL'AMINO-1 PENTYNE-2 : $C_2H_5.C \equiv C.CH_2NH_2, ClH$. — Cette combinaison est décomposée comme ci-dessus. La solution chlorhydroalcoolique, concentrée après séparation du chlorure d'ammonium, livre par précipitation 12 g de chlorhydrate d'amino-1 pentyne-2 brut (rendement : 42 p. 100 par rapport à l'halogénure mis en œuvre). Ce chlorhydrate est recristallisé par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. F (décompos.) : vers 180°.

Anal. : $C_8H_{16}NCl$: Calc. p. 100 : C, 50,19 ; H, 8,42 ; N, 11,71 ; Cl, 29,66. — Tr. : C, 50,35 ; H, 8,20 ; N, 11,85 ; Cl, 29,75.

AMINO-1 PENTYNE-2 : $C_2H_5.C \equiv C.CH_2NH_2$. — Le chlorhydrate, décomposé par de la lessive de soude, fournit l'amine correspondante qui, redistillée, accuse les constantes suivantes :

Eb : 116° ; n_D^{21} : 1,4570 ; d_{20}^{20} : 0,849. — R. M. : Calc. : 26,85 ; tr. : 26,65.

Anal. : C_8H_9N : Calc. p. 100 : C, 72,24 ; H, 10,91 ; N, 16,85. — Tr. : C, 72,45 ; H, 11,00 ; N, 16,50.

Au cours de l'hydrogénation en présence de nickel Raney, cette base absorbe la quantité théorique d'hydrogène.

Préparation de l'amino-1 hexyne-2. — COMBINAISON DU CHLORO-1 HEXYNE-2 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE : $C_3H_7C \equiv C.CH_2Cl$, $C_6H_{12}N_4$. — Elle a été obtenue de même façon que celle du chloro-1 pentyne-2 et de l'hexaméthylènetétramine, à partir de 23 g de chloro-1 hexyne-2 et 30 g d'hexaméthylènetétramine dans 115 cm³ de chloroforme, mais pour faire précipiter on ajoute, après 40 minutes de chauffage à reflux et refroidissement, 240 cm³ de tétrachlorure de carbone. Il se forme un abondant précipité que l'on essore et lave plusieurs fois à l'éther. On obtient ainsi 43 g de combinaison.

Anal. : $C_{12}H_{21}N_4Cl$: Calc. p. 100 : Cl, 13,84. — Tr. : Cl, 13,65.

AMINO-1 HEXYNE-2 : $C_3H_7.C \equiv C.CH_2NH_2$. — La combinaison précédente est décomposée comme indiqué plus haut par 54 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 160 cm³ d'alcool à 95°, puis par le tiers de ces quantités. Après avoir concentré sous vide le mélange réactionnel, on ajoute 180 cm³ de lessive de soude, en présence d'éther, en refroidissant dans un bain glacé et on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de soude, chasse l'éther. On obtient, après distillation, 7,5 g de produit : Eb_{15} : 35-57°.

Plusieurs rectifications sur potasse ont été nécessaires pour avoir un produit de pureté satisfaisante.

Eb_{10} : 46° ; $n_D^{17,5}$: 1,4570 ; d_{20}^{20} : 0,844. — R. M. : Calc. : 31,47 ; tr. : 31,24.

Anal. : $C_6H_{11}N$: Calc. p. 100 : C, 74,17 ; H, 11,41 ; N, 14,42. — Tr. : C, 73,80 ; H, 11,60 ; N, 14,85.

L'hydrogénation catalytique de cette base sur nickel Raney a fourni l'hexylamine déjà connue. Eb : 128°.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1 HEXYNE-2 : $C_3H_7.C \equiv C.CH_2NH_2.ClH$. — 1 g de base est traité par 11 cm³ d'acide chlorhydrique alcoolique. Par évaporation on obtient 1,4 g de cristaux qui sont purifiés par dissolution dans l'alcool éthylique absolu et précipitation par l'éther. F : 178°.

Anal. : $C_6H_{12}NCl$: Calc. p. 100 : C, 53,90 ; H, 9,05 ; N, 10,48 ; Cl, 26,55. — Tr. : C, 53,95 ; H, 9,00 ; N, 10,45 ; Cl, 26,65.

Préparation de l'amino-1 heptyne-2. — COMPOSÉ D'ADDITION DU BROMO-1 HEPTYNE-2 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE :



17,5 g de bromo-1 heptyne-2 (0,1 mol/g) (123) sont chauffés 30 minutes à reflux en présence de 14 g (0,1 mol/g) d'hexaméthylènetétramine

dans 80 cm³ de chloroforme. Après refroidissement, on ajoute 200 cm³ de tétrachlorure de carbone. Il se forme un abondant précipité que l'on essore et sèche. On a ainsi 30 g de la combinaison :



Anal. : $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Br}$: Calc. p. 100 : Br, 25,2. — Tr. : Br, 24,7.

COMPOSÉ D'ADDITION DU CHLORO-1 HEPTYNE-2 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE : $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. — Sur 1 g de chloro-1 heptyne-2, on fait agir 1 g d'hexaméthylènetétramine dans 5 cm³ de chloroforme et on chauffe 20 minutes à l'ébullition. Il se dépose 1,5 g de combinaison $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ qui, contrairement au bromure correspondant, n'est pas soluble dans le chloroforme.

Anal. : $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}$: Calc. p. 100 : Cl, 13,12. — Tr. : Cl, 13,60.

AMINO-1 HEPTYNE-2 : $\text{C}_4\text{H}_9\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. — Par décomposition de ces combinaisons comme à l'habitude, on obtient, avec de bons rendements, l'amino-1 heptyne-2 déjà préparé dans notre laboratoire (61).

Préparation de l'amino-1 hexyne-5. — COMBINAISON D'iodo-1 HEXYNE-5 ET D'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE :



20,8 g (0,1 mol/g) d'iodo-1 hexyne-5 $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{C} \equiv \text{CH}$ sont chauffés vers 60° avec 16 g (0,11 mol/g) d'hexaméthylènetétramine dans 100 cm³ de chloroforme. On recueille 27 g de combinaison $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{C} \equiv \text{CH}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Décomposition : vers 187°.

Anal. : $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{I}$: Calc. p. 100 : I, 36,5. — Tr. : I, 37,1.

AMINO-1 HEXYNE-5 : $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. — 23 g (0,066 mol/g) de la combinaison précédente sont décomposés vers 50° par un grand excès de mélange chlorhydroalcoolique, soit 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 160 cm³ d'alcool à 95°, en essorant le chlorure d'ammonium formé et en chassant l'acétal comme à l'habitude. On concentre ensuite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'alcool, puis ajoute un peu d'eau et filtre. Sur le filtrat, on ajoute de la lessive de soude. Il se sépare une couche que l'on extrait à l'éther avec difficulté. Après avoir chassé l'éther, on obtient après distillation 4 g de produit brut qui est rectifié :

Eb_{25} : 50°; n_D^{21} : 1,4575.

Cette amine titre 96 p. 100 en alcalinité et 102 p. 100 en acétylénique.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$: Calc. p. 100 : N, 14,42. — Tr. : 14,1.

CHLORHYDRATE DE L'AMINO-1 HEXYNE-5 : $\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2, \text{ClH}$. — 0,3 g de l'amine précédente est neutralisé par l'acide chlorhydrique alcoo-

lique. Après avoir évaporé l'alcool, on a des cristaux que l'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. F : 172°.

Anal. : $C_6H_{12}NCl$: Calc. p. 100 : C, 53,92 ; H, 9,05 ; N, 10,48 ; Cl, 26,53. — Tr. : C, 53,45 ; H, 9,05 ; N, 10,45 ; Cl, 26,85.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur l'application de la méthode de Delépine aux composés α,ω -dihalogénés

A la suite des travaux précédents, il nous a paru intéressant de voir quel serait le comportement au cours de la réaction de Delépine de composés acétyléniques renfermant deux atomes d'halogène et, à cette fin, nous avons effectué des essais avec le dichloro-1-4 butyne-2.

Nous avons abouti en premier lieu à l'amine monochlorée : le chloro-4 amino-1 butyne-2, puis en modifiant les conditions réactionnelles à la diamine : le diamino-1-4 butyne-2.

Nous avons été arrêtés par l'intérêt que présente la possibilité d'obtenir des amines chlorées par cette méthode et avons cherché à voir si cette réaction avait lieu de même façon pour les dérivés dihalogénés éthyliques et saturés.

D'autre part, nous avons voulu effectuer quelques-unes des synthèses permises par la grande réactivité de molécules telles que le chloro-4 amino-1 butyne-2 et le chloro-4 amino-1 butène-2.

Nous débuterons dans ce chapitre par un court exposé sur l'historique des amines primaires halogénées.

1) *Aperçu historique relatif aux amines primaires halogénées.* — On sait qu'en série aliphatique, les amines halogénées, primaires, secondaires ou tertiaires ont été relativement peu étudiées. Elles n'ont pu être préparées que rarement à l'état libre (62) soit qu'elles se cyclisent, se détruisent ou se polymérisent lorsqu'on cherche à les isoler ; mais on en connaît un certain nombre sous forme de sels.

Ce sont des produits intéressants pour de multiples synthèses qui n'avaient pas, jusqu'à ces dernières années, joué le rôle primordial que leur structure devait leur conférer, à cause de leur difficulté d'obtention. Pourtant, depuis 1935, ils ont été l'objet d'un renouveau d'intérêt à la suite des travaux de Ward (63) sur ce que l'on appelle l'ypérite à l'azote, soit la tri(chloroéthyl) amine dont les propriétés toxicologiques et pharmacologiques sont remarquables,

Nous nous bornerons ici à exposer l'historique des principales recher-

ches concernant les amines primaires halogénées, sans mentionner les amines secondaires ou tertiaires.

La première amine halogénée signalée dans la littérature est la dibromo-2-3 propylamine $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{NH}_2$ obtenue par Henry (64) en 1875 par action du brome sur l'allylamine.

Une douzaine d'années plus tard, Gabriel (65-68) et ses collaborateurs, ainsi que Seitz (69), Lohmann (70) et Bockmann (71) préparèrent par différentes voies une série de sels de propyl- et de butylamines monohalogénées. Ces chercheurs furent naturellement enclins à appliquer la méthode de Gabriel, qui venait d'être découverte, à la préparation de ces composés en partant de polyméthylènes dihalogénés. Pourtant, cette méthode s'avéra d'un emploi assez difficile en particulier pour les termes supérieurs. Notons seulement qu'elle permit à Gabriel d'obtenir le bromhydrate de la bromoéthylamine (65), le bromhydrate de la bromo-3 propylamine (66) et à Seitz de préparer le chlorhydrate de la chloroéthylamine (69).

Par contre, c'est à partir du phénoxybutyronitrile, par réduction puis scission de l'éther en milieu chlorhydrique, que fut obtenu le chlorhydrate du chloro-4 amino-1 butane (67) tandis que le chloro-5 amino-1 pentane (68) était préparée à partir de l'éther phénylique du cyanobutanol. Cette méthode fut souvent reprise et, en particulier, par von Braun et Beschke (72).

Le remplacement d'un groupe hydroxyle par un halogène semble avoir été moins employé à cette époque ; citons pourtant l'obtention du chloro-7 amino-1 octane à partir de l'hydroxy-7 amino-1 octane (73).

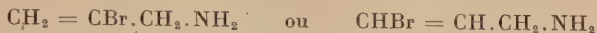
En 1905, von Braun et Muller (74), cherchant les possibilités de substitution d'un groupe NH_2 par un groupe halogène, réussirent à transformer le dérivé dibenzoylé des diamino-1-6 hexane et diamino-1-7 heptane respectivement en chloro-1 amino-6 hexane et chloro-1 amino-7 heptane par action du pentachlorure de phosphore.

Depuis les dernières années, c'est surtout à partir des aminoalcools que sont préparées les amines halogénées (75) (76) ; par exemple, les éthanolamines traitées par le chlorure de thionyle fournissent la chloroéthylamine, la di(chloroéthyl) amine et la tri(chloroéthyl) amine.

En série aromatique, les amines chlorées présentent un tout autre caractère : l'halogène fixé sur le noyau étant peu mobile, elles peuvent être facilement isolées. Elles ont joué un rôle fort important dans la détermination de la formule du benzène et sont connues à ce titre depuis Kékulé (77), Huber (78), Koerner (79), Fittig et Mager (80). Les difficultés de leur préparation sont surtout dues à des problèmes d'isomérisie. La réduction des dérivés nitrés en dérivés aminés est, dans cette série, une méthode fondamentale.

On peut rapprocher des amines halogénées aromatiques les amines aliphatiques portant l'atome d'halogène sur la fonction éthylénique.

Les sels d'un composé répondant à la formule :



avaient été préparés par Paal (81) en 1888 à partir du produit de bromuration de l'allylamine, puis Galewski (82) aboutit à un produit analogue par action de l'ammoniaque sur le tribromo-1,2,3 propane.

En 1947, Wichterle et Hudlicky (83) ont signalé l'obtention du chloro-3 amino-1 butène-2 $\text{CH}_3\text{CCl} = \text{CHCH}_2\text{NH}_2$ à partir du dichloro-1-3 butène-2 dans l'ammoniac liquide et réussirent à distiller la base libre.

Ce n'est pas à ces amines halogénées non saturées, porteuses d'un halogène peu mobile, que l'on peut comparer les bases que nous nous proposons de préparer.

Elles se rapprochent par contre de l'*o*-bromométhylaniline : $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, composé obtenu par Gabriel et Posner (84), et encore davantage de l'*o*-chlorométhylbenzylamine $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ préparé par Strassmann (85) en utilisant la méthode de Gabriel.

2) **Synthèse du chlorhydrate de chloro-4 amino-1 butyne-2 à partir du dichloro-1-4 butyne-2** (127). — Lorsque nous avons essayé de préparer la combinaison d'hexaméthylènetétramine et de dichloro-1-4 butyne-2 dans le chloroforme, nous avons remarqué qu'en employant 1 ou 2 molécules d'hexaméthylènetétramine pour une molécule de dichlorobutyne, la combinaison cristallisée obtenue répondait toujours à la formule $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, un seul des groupes chlorés intervenant dans la réaction.

La décomposition de cette combinaison a été effectuée par l'acide chlorhydrique à chaud. Devant aboutir à une amine chlorée *a priori* instable, nous n'avons pas cherché à l'isoler sous forme de base libre, mais nous avons effectué une série de cristallisations dans l'alcool absolu pour séparer son chlorhydrate du chlorure d'ammonium formé pendant la réaction. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 70 p. 100, le chlorhydrate de chloro-4- amino-1 butyne-2 :



sous forme d'une poudre blanche. Décomposition : vers 200°.

3) **Synthèse du chlorhydrate de chloro-4 amino-1 butène-2** (128). — Dans la partie historique, nous avons indiqué que quelques amines éthyléniques chlorées ou bromées avaient été déjà préparées. Dans tous ces composés, il s'agissait d'un halogène fixé sur une fonction éthylénique — $\text{CX} = \text{CH}$ —, donc peu réactif.

Il nous a semblé intéressant de voir si la réaction de Delépine ne peut pas permettre d'aboutir aux amines éthyléniques renfermant un atome d'halogène mobile.

De tels composés sont, à notre connaissance, restés inconnus jusqu'à présent. Nous avons donc étudié cette réaction avec le dichlorobutène.

Ce produit nous a fourni avec l'hexaméthylènetétramine dans le chloroforme une combinaison de formule :



qui, par décomposition en milieu chlorhydroalcoolique, a conduit au chlorhydrate de l'amino-1 chloro-4 butène-2 :



F : 123°.

4) **Synthèse du chlorhydrate de bromo-4 amino-1 butane.** — A titre de comparaison, nous avons également étudié les possibilités d'application de la réaction de Delépine aux dihalogénures saturés.

Notons ici que Jacobs et Heidelberger (35) avaient signalé l'obtention d'une combinaison d'une molécule d'hexaméthylènetétramine avec une molécule de chlorobromopropane mais n'avaient pas cherché à la décomposer.

Lorsque nous avons commencé notre travail, nous n'avions trouvé dans la littérature aucune indication sur la réaction de Delépine avec les composés dihalogénés. Plus tard, nous eûmes connaissance d'une brève indication sur une communication orale faite devant la Société chimique américaine (86) concernant la préparation du bromo-3 amino-1 propane par cette méthode.

Nous n'avons pas réussi à obtenir de combinaison d'hexaméthylènetétramine et de dichlorobutane en milieu chloroformique et, pour voir si la méthode était applicable aux dihalogénures saturés, nous nous sommes adressés au dibromobutane. Nous avons alors obtenu une combinaison qui, par décomposition, nous a livré le chlorhydrate de bromo-1 amino-4 butane, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, ClH , produit d'ailleurs déjà connu (72) (87).

5) **Synthèse du diamino-1-4 butyne-2 à partir du dichloro-1-4 butyne.** — L'obtention au cours de la réaction de Delépine d'une combinaison renfermant une seule molécule d'hexaméthylènetétramine pour une molécule de dichlorobutyne nous a semblé directement liée à l'insolubilité de cette combinaison dans le chloroforme. Exclu par sa précipitation du milieu réactionnel, le composé formé ne réagit plus avec l'hexaméthylènetétramine. Nous avons pensé que si l'on réussissait à effectuer la réaction dans un milieu dans lequel cette combinaison est soluble, il n'y aurait pas *a priori* de raison pour que le deuxième atome d'halogène n'entre pas lui aussi dans une combinaison quaternaire avec l'hexaméthylènetétramine. Les faits ont corroboré cette hypothèse et, en milieu méthanolique, nous avons réussi à obtenir,

avec un rendement de l'ordre de 60 p. 100, une combinaison formée sensiblement par une molécule de dichlorobutyne et deux molécules d'hexaméthylènetétramine $\text{ClCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Cette combinaison, décomposée en milieu chlorhydro-alcoolique à froid, nous a conduit à un mélange de dichlorhydrate de diamino-1-4 butyne-2 et de chlorure d'ammonium. La séparation de ces deux composés par recristallisations fractionnées a été longue et difficile mais nous avons pu obtenir finalement, avec un rendement de 25 p. 100 par rapport au dichlorobutyne mis en œuvre, le dichlorhydrate de diamino-1-4 butyne-2 :



poudre blanc jaunâtre, peu stable.

A partir de ce chlorhydrate, nous avons pu obtenir la base libre, le diamino-1-4 butyne-2 $\text{H}_2\text{NCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, qui avait été signalée par Johnson (88) et qui vient d'être préparée par Korobizna et Chvedowa (89). Cette base se présente sous forme d'aiguilles brillantes, $F : 50^\circ$, se détruisant à l'air, mais peut être distillée. $E_{b_{16}} : 96^\circ$.

Signalons ici que le dérivé diphtalylé de cette base a été préparé par Faser et Raphael (131, 132) par action du phtalimide potassé sur le dichloro 1-4 butyne-2.

6) *Essais d'extension de la réaction de Delépine à différents composés acétyléniques α,ω -dihalogénés.* — Nous avons essayé d'appliquer la méthode mise au point pour la préparation du chloro-1 amino-4 butyne-2 à quelques autres composés acétyléniques dihalogénés contenant une ou deux triples liaisons en diverses positions. Nous avons pu préparer ces composés selon des méthodes élaborées dans notre laboratoire (60) (90).

Le dichloro 1-10 décène-5, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, n'a pas donné de combinaison avec l'hexaméthylènetétramine dans le chloroforme. Les essais en vue d'obtenir une combinaison :



ou éventuellement :



par le procédé de Galat et Elion (42) ont de même été négatifs.

Par contre, à partir du dichloro-1-12 dodécène-2 :



nous avons obtenu facilement une combinaison à raison d'une molécule d'hexaméthylènetétramine pour une molécule de dérivé dihalogéné, un des atomes de chlore étant rendu mobile par le voisinage de la fonction acétylénique. Nous avons ainsi obtenu le chlorhydrate de l'1-amino-12 chloro-12 dodécène-2 $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$, ClH . $F : 128^\circ$.

Enfin, nous avons voulu voir ce que fournissait le carbure dichloré diacétylénique, le dichloro-1-10 décadiyne-2-8 :



Ici les deux atomes de chlore sont influencés de même façon par les liaisons acétyléniques et seul le critère d'insolubilité dans le chloroforme pouvait entraîner la formation d'un composé :



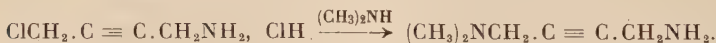
En pratique, on a obtenu jusqu'à présent un mélange de ce composé avec la combinaison de dichloro-1-10 décadiyne-2,8 avec deux molécules d'hexaméthylènetétramine $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}, 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

7) **Réactions effectuées à partir du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2.** — Nous avons réalisé, avec le chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2 $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2$, ClH , une série de réactions engageant soit l'atome de chlore, soit la fonction aminée, soit les deux à la fois, mais respectant la fonction acétylénique. L'hydrogénation de certains produits obtenus a été effectuée afin de s'assurer de la permanence d'une liaison multiple.

L'atome de chlore situé sur la chaîne du chloro-1 amino-4 butyne-2 :

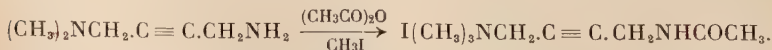


très mobile, a pu être substitué directement par un groupe diméthylaminé :

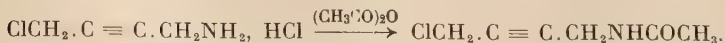


Nous avons obtenu ainsi un composé acétylénique qui contient deux fonctions aminées dont une primaire et l'autre secondaire, le diméthylamino-1 amino-4 butyne-2. Eb : 68°.

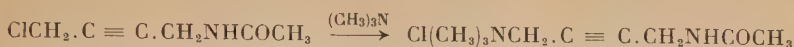
Ce dernier, par acétylation, puis quaternisation au moyen de l'iodure de méthyle a fourni l'iodure de triméthyl ammonium-4 acétamino-1 butyne-2. F : 153° :



D'autre part, en acétylant directement le chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2, nous avons obtenu le chloro-1 acétamino-4 butyne-2 :



C'est un produit bien cristallisé. F : 56°. Avec la triméthylamine, il nous a fourni le chlorure de triméthylammonium-1 acétamino-4 butyne-2. F : 191° :



qui par action de l'iodure de sodium a conduit à l'iodure correspondant :



identique à celui décrit plus haut.

En effectuant la substitution de l'atome d'halogène du chloro-1 acétamino-4 butyne-2 par un groupe diéthylamine, nous avons eu le diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2. $\text{Eb}_{0,2}$: 145° :



Ce dernier, par action de l'iodure d'éthyle, a fourni l'iodure de triéthyl ammonium-1 acétamino-4 butyne-2 :



Le diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2 :



a d'abord été semihydrogéné en présence de nickel Raney, fournissant le composé éthylnique correspondant, le diéthyl amino-1 acétamino-4 butène-2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2.\text{CH} = \text{CH}.\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$. $\text{Eb}_{0,3}$: 140°.

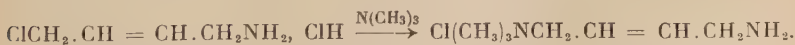
Au cours de l'hydrogénation complète, la quantité d'hydrogène absorbée a été légèrement supérieure à la théorie. On peut en conclure qu'une faible partie du produit est scindée. Nous avons déjà observé de telles hydrogénolyses au cours de l'hydrogénation des esters (13) (91) et des composés ammoniums α -éthyléniques (17) :



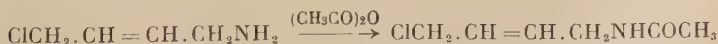
Toutefois, nous avons pu isoler le composé saturé attendu sous forme de son dérivé iodoéthylé, l'iodure de triéthyl ammonium-1 acétamino-4 butane $\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$. F : 137°.

8) *Réactions effectuées à partir du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2.* — Ces réactions ont été effectuées surtout afin de recouper les résultats obtenus dans la série acétylénique.

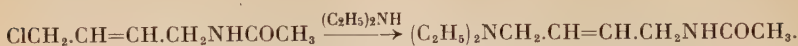
Par action de la triméthylamine sur le chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2, nous avons obtenu le chlorure de triméthyl ammonium-4 amino-1 butène-2. F : 158° :



L'acétylation du même chlorhydrate a fourni le chloro-1 acétamino-4 butène-2. $\text{Eb}_{0,3}$: 106° :

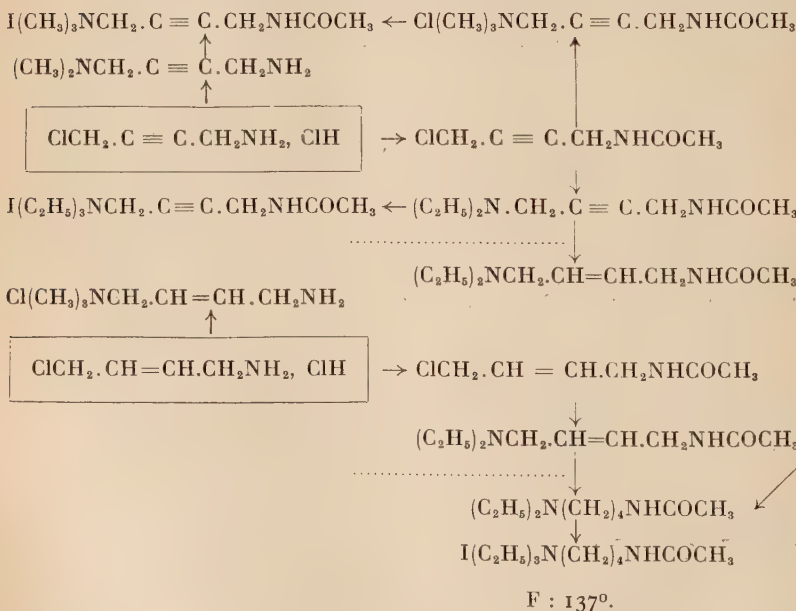


qui nous a conduit au diéthylamino-1 acétamino-4 butène-2. Eb_{0,1} : 128°-130° :

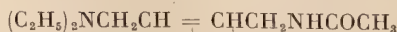


Ce produit a sensiblement les mêmes constantes que celui obtenu ci-dessus par semihydrogénation du produit acétylénique correspondant. Nous devons signaler ici qu'au stade éthylénique, il nous a été très difficile, sinon impossible, d'isoler des dérivés solides bien cristallisés : il s'agit de produits très hygroscopiques. Signalons également qu'il se pose ici des problèmes d'isomérisie géométrique que nous n'avons pas étudiés.

**Réactions effectuées à partir des chlorhydrates
de chloro-1 amino-4 butyne-2 et chloro-1 amino-4 butène-2 :**



L'hydrogénation du diéthylamino-1 acétamino-4 butène-2 :



sur nickel Raney nous a fourni une base qui s'est révélée être identique à celle obtenue par hydrogénation complète du diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2. Ceci a été confirmé en en préparant aussi le dérivé quaternaire $\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOCH}_3$. F : 137°.

Partie expérimentale

Synthèse du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2 et composés obtenus à partir de ce produit. — COMPOSÉ D'ADDITION DU DICHLORO-1-4 BUTYNE-2 ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE :



14 g (0,1 mol/g) d'hexaméthylènetétramine sont triturés avec 30 cm³ de chloroforme dans un ballon de 100 cm³. On ajoute 6,1 g (0,05 mol/g) de dichlorobutyne dans 4 cm³ de chloroforme. Le mélange est chauffé 5 minutes à reflux, puis essoré. Après trois lavages par le chloroforme et plusieurs à l'éther, on obtient 10,5 g de précipité. F : 218°.

Anal. : C₁₀H₁₆N₄Cl₂ : Calc. p. 100 : Cl, 26,95 ; N, 21,29. — Tr. : Cl, 26,40 ; N, 21,00.

D'autre part, un essai analogue a été effectué, mais avec 7 g (0,05 mol/g) d'hexaméthylènetétramine. Après lavage au chloroforme, on a eu 12 g de précipité. F : 218°.

Anal. : C₁₀H₁₆N₄Cl₂ : Calc. p. 100 : Cl, 26,95. — Tr. : Cl, 26,95.

CHLORHYDRATE DE CHLORO-1 AMINO-4 BUTYNE-2 :



26,3 g (0,1 mol/g) de la combinaison $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$, C₆H₁₂N₄ obtenue ci-dessus sont décomposés sous azote par un mélange de 33 cm³ (0,36 mol/g) d'acide chlorhydrique concentré et de 87 cm³ d'alcool à 95°. L'acétal formé est chassé, puis on essore le chlorure d'ammonium et à deux reprises on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 30 cm³ d'alcool à 95° en chassant au fur et à mesure l'acétal formé et en essorant le chlorure d'ammonium. Finalement on concentre à froid, sous vide, jusqu'à sec. Sur le mélange solide obtenu on ajoute de l'alcool absolu, le chlorhydrate de l'amine chlorée cherchée passe en solution, tandis que la presque totalité du chlorure d'ammonium restant encore demeure non dissoute. Par addition d'éther, on a 5 g de :



brut et la solution alcoolique étherée concentrée en fournit des portions de 4 et 3 g.

Il est difficile de l'obtenir exempt de chlorure d'ammonium. Nous sommes arrivés à l'avoir pur (F : environ 200°), par recristallisations répétées dans l'alcool butylique + éther et, finalement, dans l'alcool éthylique.

Anal. : C₈H₇NCl₂ : Calc. p. 100 : C, 34,29 ; H, 5,04 ; Cl, 50,72. — Tr. : C, 34,18 ; H, 5,33 ; Cl, 51,06.

CHLORO-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2 $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$. — 8,4 g (0,06 mol/g) de $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2$, ClH sont dissous dans 25 cm³ d'eau ; à la solution, on ajoute 12 cm³ d'anhydride acétique et 10 g d'acétate de soude cristallisé. On laisse reposer 3 heures, ajoute de l'éther et lave par 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2N. On obtient ainsi, après avoir chassé l'éther, 5 g d'un produit bien cristallisé. Par dissolution dans l'éther et précipitation fractionnée par l'éther de pétrole : on a des cristaux blancs. F : 56°.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_8\text{ONCl}$: Calc. p. 100 : C, 49,47 ; H, 5,54 ; N, 9,70 ; Cl, 24,37. — Tr. : C, 49,30 ; H, 6,10 ; N, 10,20 ; Cl, 24,40.

CHLORURE DE TRIMÉTHYLAMMONIUM-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2



A 0,7 g de chloro-1 acétamino-2 butyne-2 (0,05 mol/g), dans 5 cm³ d'alcool absolu, on ajoute, tout en refroidissant extérieurement, 4 cm³ d'une solution alcoolique de triméthylamine (0,1 mol/g). On laisse reposer une nuit à température ambiante, puis on ajoute de l'éther ; il y a formation de 1 g de cristaux que l'on purifie par redissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. F : 191°.

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$: Calc. p. 100 : C, 52,77 ; H, 8,37 ; N, 13,69 ; Cl, 17,34. — Tr. : C, 52,70 ; H, 8,90 ; N, 13,40 ; Cl, 17,05.

DIMÉTHYLAMINO-1 AMINO-4 BUTYNE-2 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2$. — 7 g de chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butyne-2 (0,05 mol/g) sont dissous dans 250 cm³ d'alcool éthylique absolu. On introduit dans cette solution à froid un excès (9 g) de diméthylamine et on abandonne trois jours à température ambiante. Par dosage du Cl ionique de la solution, on peut vérifier que l'atome de chlore de la base a été substitué. L'alcool est alors chassé sous une faible aspiration et sous azote. On introduit quelques centimètres cubes d'eau et on traite par 50 cm³ de lessive de soude en présence de chloroforme. On ajoute finalement quelques pastilles de soude caustique afin de séparer mieux la base. La couche chloroformique est séchée sur carbonate de potassium. Après avoir chassé le chloroforme, on a distillé 3,6 g d'amine.

Eb_8 : 65° ; n_D^{19} : 1,4760.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$: Calc. p. 100 : C, 64,24 ; H, 10,78 ; N, 24,98. — Tr. : C, 64,35 ; H, 10,65 ; N, 24,75.

DIPICRATE DE DIMÉTHYLAMINO-1 AMINO-4 BUTYNE-2 :



On le prépare, à température ordinaire, à partir d'une solution aqueuse de diméthylamino-1 amino-4 butyne-2 et recristallise dans l'eau bouillante. F : 199°.

Anal. : $C_{18}H_{18}O_{14}N_8$: Calc. p. 100 : C, 37,89 ; H, 3,16 ; N, 19,65. — Tr. : C, 37,70 ; H, 3,10 ; N, 19,50.

IODURE DE TRIMÉTHYLAMMONIUM-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2 A PARTIR DE DIMÉTHYLAMINO-1 AMINO-4 BUTYNE-2 :

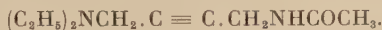


1,4 g de diméthylamino-1 amino-4 butyne-2 est d'abord neutralisé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et acétylé par addition de 2 g d'acétate de soude cristallisé et 3 cm³ d'anhydride acétique. Après avoir chassé sous vide et sous azote l'eau, l'acide acétique et l'anhydride acétique restants, on extrait au chloroforme. En chassant le chloroforme, on obtient 1 g de liquide visqueux, sur lequel on fait agir directement l'iodure de méthyle en solution acétonique. On obtient ainsi des cristaux bien formés que l'on purifie par redissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. F : 153°.

Anal. : $C_8H_{17}ON_2I$: Calc. p. 100 : C, 36,47 ; H, 5,78 ; N, 9,46 ; I, 42,86. — Tr. : C, 35,90 ; H, 5,85 ; N, 9,10 ; I, 42,85.

Nous avons essayé d'obtenir le même produit à partir du chlorure de triméthylammonium-1 acétamino-4 butyne-2, mais la substitution de l'iode au chlore par l'iodure de sodium dans l'acétone nous a fourni un produit : F : 147°-150° au lieu de F : 153°. Toutefois, le fait que le mélange des deux ne cause pas d'abaissement du point de fusion indique qu'il s'agit bien de l'iodure de triméthylammonium-1 acétamino-4 butyne-2, mais certainement souillé d'un peu de produit chloré.

DIÉTHYLAMINO-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2 :

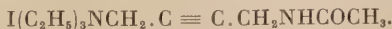


4 g de chloro-1 acétamino-4 butyne-2 sont chauffés 5 heures au reflux sous azote avec 8 cm³ de diéthylamine dans 10 cm³ d'alcool absolu. On chasse l'alcool et l'excès de diéthylamine. On distille enfin, sous azote, 3 g de base.

$Eb_{0,2}$: 145° ; n_D^{12} : 1,4900.

Anal. : $C_{10}H_{18}ON_2$: Calc. p. 100 : C, 65,89 ; H, 9,96 ; N, 15,37. — Tr. : C, 65,65 ; H, 10,10 ; N, 15,40.

IODURE DE TRIÉTHYLAMMONIUM-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2 :



Il a été obtenu par action de l'iodure d'éthyle sur le produit précédent dans l'acétone et purifié par redissolution dans l'acétone et précipitation par l'éther. F : 160°.

Anal. : $C_{12}H_{23}ON_2I$: Calc. p. 100 : N, 8,28 ; I, 37,53. — Tr. : N, 7,95 ; I, 37,20.

SEMI-HYDROGÉNATION ET HYDROGÉNATION COMPLÈTE DU DIÉTHYL-AMINO-1 ACÉTAMINO-4 BUTYNE-2. — a) 0,01 mol/g de diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2 est semi-hydrogéné sur nickel de Raney en présence d'alcool. On interrompt l'opération après absorption de 0,01 mol d'hydrogène. Après avoir filtré et chassé l'alcool, on distille une base.

$Eb_{1,5}$: 140° ; $n_D^{19,5}$: 1,4750.

Ce produit a sensiblement les mêmes constantes que le composé décrit plus bas, préparé à partir du dichlorobutène.

b) 0,01 mol/g de diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2 a été hydrogéné sur nickel de Raney en solution dans l'alcool et a absorbé sensiblement la quantité théorique d'hydrogène, soit 0,02 mol/g. Après avoir filtré et chassé l'alcool, on a distillé 1,5 g de base.

$Eb_{0,1}$: 132°-134° ; n_D^{21} : 1,4570.

La base ainsi obtenue a été directement transformée en son dérivé iodo-éthylé, produit très hygroscopique. F (alcool + éther) : 137°.

Anal. : $C_{12}H_{27}ON_2I$: Calc. p. 100 : N, 8,18 ; I, 37,12. — Tr. : N, 7,80 ; I, 37,50.

Synthèse du chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2 et composés obtenus à partir de ce produit. — COMPOSÉ D'ADDITION DU DICHLOROBUTÈNE ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE :



Le dichlorobutène a été préparé par action du chlorure de thionyle sur le *cis*-butènediol en présence de pyridine.

La combinaison avec l'hexaméthylènetétramine est effectuée dans les mêmes conditions que pour le dichlorobutène. On obtient avec un rendement sensiblement quantitatif un précipité, F vers 200° (décomposition).

Anal. : $C_{16}H_{18}N_4Cl_2$: Calc. p. 100 : Cl, 26,50. — Tr. : 27,2.

CHLORHYDRATE DE CHLORO-1 AMINO-4 BUTÈNE-2 :



35 g de combinaison de dichlorobutène et d'hexaméthylènetétramine sont décomposés comme plus haut par des mélanges, portions successives d'acide chlorhydrique concentré et d'alcool, d'abord 50 cm³ d'acide chlorhydrique et 150 cm³ d'alcool, puis à deux reprises 15 cm³ d'acide chlorhydrique et 45 cm³ d'alcool. On effectue, comme précédemment, l'élimination du chlorure d'ammonium et on obtient 15 g de chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2. Il faut plusieurs dissolutions dans l'alcool et précipitations par l'éther pour avoir des cristaux blancs. F : 123°.

Anal. : $C_4H_9NCl_2$: Calc. p. 100 : C, 33,88 ; H, 6,38 ; N, 9,86 ; Cl, 49,95. — Tr. : C, 33,85 ; H, 6,55 ; N, 10,25 ; Cl, 50,25.

CHLORO-1 ACÉTAMINO-4 BUTÈNE-2 $ClCH_2.CH = CH.CH_2NHCOCH_3$. — 8,5 g de chlorhydrate de chloro-1 amino-4 butène-2 sont dissous dans 25 cm³ d'eau ; à la solution, on ajoute 12 cm³ d'anhydride acétique et 9 g d'acétate de soude. On laisse reposer 3 heures, ajoute de l'éther et lave par 10 cm³ d'acide chlorhydrique N ; après séchage sur sulfate de soude on chasse le solvant et distille sous vide.

$Eb_{0,5}$: 107° ; n_D^{23} : 1,4940.

Anal. : $C_6H_{10}ONCl$: Calc. p. 100 : C, 48,81 ; H, 6,82 ; N, 9,49 ; Cl, 24,04. — Tr. : C, 48,92 ; H, 7,07 ; N, 9,80 ; Cl, 24,65.

CHLORURE DE TRIMÉTHYLAMMONIUM-1 ACÉTAMINO-4 BUTÈNE-2 :



La base précédente, par addition de triméthylamine en solution alcoolique, a fourni des cristaux blancs très hygroscopiques.

Anal. : $C_9H_{19}ON_2Cl$: Calc. p. 100 : Cl, 17,17. — Tr. : Cl, 16,72.

DIÉTHYLAMINO-1 ACÉTAMINO-4 BUTÈNE-2 :



5 g (0,034 mol/g) de chloro-1 acétamino-4 butène-2 sont chauffés 6 heures à reflux sous azote avec 10 cm³ de diéthylamine et 10 cm³ d'alcool absolu. On chasse ensuite l'alcool, ajoute de l'éther, essore le chlorhydrate de diéthylamine formé, chasse l'excès de diéthylamine et enfin distille la base.

$Eb_{0,1}$: 128°-130° ; $n_D^{20,5}$: 1,4770.

Anal. : $C_{10}H_{20}ON_2$: Calc. p. 100 : C, 65,17 ; H, 10,94 ; N, 15,20. — Tr. : C, 64,85 ; H, 10,90 ; N, 15,25.

Cette base possède des constantes sensiblement analogues à celles de la base de même formule, obtenue par semi-hydrogénation catalytique du diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2. Le fait qu'elles aient donné toutes deux des dérivés solides trop hygroscopiques pour une détermination précise de point de fusion nous a empêché d'établir une comparaison non douteuse. C'est au stade saturé que cette comparaison a été faite.

HYDROGÉNATION DU DIÉTHYLAMINO-1 ACÉTAMINO-4 BUTÈNE-2. — 3,90 g de produit ont été hydrogénés sur nickel de Raney dans l'alcool éthylique à pression ordinaire. L'absorption a été légèrement supé-

rieure à la quantité théorique et par fractionnement on a obtenu surtout une base :

$$\text{Eb}_{0,4} : 120^{\circ} ; n_D^{20,5} : 1,4560$$

comparable à celle obtenue par hydrogénation complète du diéthyl-amino-1 acétamino-4 butyne-2.

L'iodure d'ammonium $\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NHCOCH}_3$ préparé à partir de l'un et de l'autre de ces composés est identique. F : 137° .

On doit noter ici que, dans cette série éthylénique, on a des composés très hygroscopiques, peu stables et qui offrent beaucoup plus de difficultés que les composés acétyléniques correspondants.

Synthèse du chlorhydrate du bromo-1 amino-4 butane. — COMPOSÉ D'ADDITION DU DIBROMO-1-4 BUTANE ET DE L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. — A 36 g d'hexaméthylènetétramine triturés dans 90 cm^3 de chloroforme, on ajoute 22 g de dibromobutane. On chauffe 30 minutes à reflux et obtient 19 g de la combinaison hexaméthylènetétramine, dibromo-1-4 butane. F (décompos.) : vers 190° .

Anal. : $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2$: Calc. p. 100 : Br, 44,91. — Tr. : Br, 44,90.

CHLORHYDRATE DE BROMO-1 AMINO-4 BUTANE $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\text{ClH}$. — On décompose 18 g de la combinaison d'hexaméthylènetétramine et de dibromo-1-4 butane dans les conditions habituelles et on obtient 4 g de chlorhydrate de bromo-1 amino-4 butane, produit cristallisé très hygroscopique. Par action du picrate de soude dans l'eau, on obtient le picrate de bromo-1 amino-4 butane. F : 126° (déjà préparé par von Braun (72)).

Synthèse du diamino-1-4 butyne-2. — COMPOSÉ D'ADDITION DU DICHLOROBUTYNE AVEC DEUX MOLÉCULES D'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE $\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$, $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. — On abandonne à température ambiante pendant trois jours une solution de 40 g de dichloro-1-4 butyne-2 (0,32 mol/g) et de 90 g d'hexaméthylènetétramine (0,64 mol/g) dans 1 500 cm^3 d'alcool méthylique. On recueille 80 g de précipité que l'on lave au chloroforme et à l'éther, titrant en chlore 17,0 p. 100 (pour :

$\text{ClCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{Cl}$, $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$: Calc. : Cl = 17,5 p. 100).

Rendement : environ 60 p. 100.

Sans chercher à purifier cette combinaison assez instable, nous en avons effectué la décomposition.

DICHLORHYDRATE DU DIAMINO-1-4 BUTYNE-2 :



75 g (0,18 mol/g) du composé ci-dessus sont décomposés à froid par 187 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 560 cm³ d'alcool éthylique à 95°. On essore le chlorure d'ammonium formé puis concentre sous vide. On obtient ainsi 27 g de précipité, $\text{H}_2\text{NCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2, 2\text{HCl}$ (soit environ 0,18 mol/g), renfermant encore du chlorure d'ammonium. Afin de le purifier on le redissout dans l'alcool méthylique et reprécipite par l'éther.

Anal. : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$: Calc. p. 100 : C, 30,56 ; H, 6,42 ; N, 17,84 ; Cl, 45,16. — *Tr.* : C, 30,70 ; H, 6,25 ; N, 17,70 ; Cl, 45,05.

DIAMINO-1-4 BUTYNE-2 $\text{H}_2\text{NCH}_2.\text{C} \equiv \text{C}.\text{CH}_2\text{NH}_2$. — 3 g de dichlorhydrate de diamino-1-4 butyne-2 sont dissous dans 10 cm³ d'eau. On ajoute un excès de lessive de soude et extrait au chloroforme. Après avoir séché sur sulfate de soude et chassé le chloroforme, on distille sous pression réduite et on obtient de fines aiguilles blanches, brillantes. Eb_{16} : 96°. F : 50°. Elles s'abîment immédiatement quand on les sort du ballon. Johnson (88) indique Eb_{11} : 60°-80°. F : 42°-46° ; Korbigna et Chvedowa (89) Eb_8 : 82-84°. F : 41°-43°.

Synthèse du chlorhydrate du chloro-12 amino-1 dodécyne-2 :

14,1 g (0,06 mol/g) de dichloro-1-12 dodécyne-2 et 8,4 g (0,06 mol/g) d'hexaméthylènetétramine dans 70 cm³ de chloroforme sont chauffés une heure à reflux. On évapore le chloroforme sous un courant d'azote avec une légère aspiration et on obtient ainsi une masse assez visqueuse qui, lorsqu'on ajoute de l'éther anhydre, semble devenir pulvérulente. Nous ne sommes pas parvenus à la filtrer et nous l'avons décomposée directement à chaud dans les conditions de Delépine, par une solution d'acide chlorhydrique alcoolique, en essorant le chlorure d'ammonium au fur et à mesure de sa formation. En concentrant la liqueur finale on obtient 9,5 g de produit brut. Ce dernier par recristallisation dans le benzène fournit des cristaux. F : 128°.

Nous avons pu doser l'acidité de ce composé en solution alcoolique avec la phénolphthaléine comme indicateur et avons pu vérifier que son pourcentage correspondait à la théorie.

Anal. : $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NCl}_2$: Calc. p. 100 : C, 57,11 ; H, 9,20 ; N, 5,55 ; Cl, 28,13. — *Tr.* : C, 57,00 ; H, 9,55 ; N, 5,35 ; Cl, 27,80.

TROISIÈME PARTIE

Synthèse, réactions et dédoublement
de l'amino-3 butyne-1

L'amino-3 butyne-1 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ n'avait pas encore été synthétisé. Le produit saturé correspondant, l'amino-2 butane :

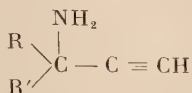


fut préparé en premier lieu par Hofmann (92) en 1874, à partir de l'iode de butyle secondaire. Ce composé a joué dans l'histoire de la chimie un rôle particulièrement important. En effet, Gadamer (93) reconnut dans l'huile de cochléaria la présence d'un sénevol de *d*-sec-butylamine et cette même *d*-amine fut obtenue quelques années plus tard par Thome (94) qui dédoubla le composé racémique à l'aide de l'acide tartrique, établissant ainsi un nouveau pont entre les produits de synthèse et les produits naturels.

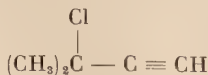
L'amino-3 butyne-1 devait surtout nous intéresser comme l'amine acétylénique la plus simple possédant un atome de carbone asymétrique.

1) **Synthèse de l'amino-3 butyne-1.** — Nous savions qu'en général, la réaction de Delépine est inapplicable aux halogénures portant leur atome d'halogène sur un carbone secondaire, sans qu'à notre connaissance une explication théorique ait éclairci ce fait. Seuls André et Vernier (49) ont obtenu la combinaison de bromure d' α -phénéthyle et d'hexaméthylènetétramine avec un rendement satisfaisant et l'ont décomposée, aboutissant à l' α -phényléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. Nous avons espéré pouvoir obtenir de façon analogue l'amino-3 butyne-1. Nos essais sont jusqu'à présent restés infructueux, la combinaison d'arylsulfonate ou d'halogénure de butyne-1 ol-3 avec l'hexaméthylènetétramine se faisant avec un rendement déplorable et ne donnant pas, par décomposition, l'amine attendue.

Nous avons alors employé une méthode exposée entre temps (en 1953) par Hennion et Teach (95) pour la préparation des amines acétyléniques de la forme :



Ces auteurs, en s'inspirant du fait que le chloro-3 méthyl-3 butyne-1 :



subit une solvolysé par la soude dans l'alcool éthylique aqueux à 80 p. 100

en fournissant uniquement l'éther éthylique $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \end{array} \text{C} \equiv \text{CH}$, avec sans doute formation intermédiaire de l'ion dipolaire $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+ - \text{C} \equiv \text{C}^-$ réussissent à effectuer l'ammonolyse du chloro-3 méthyl-3 butyne-1 par l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium et obtinrent l'amine primaire correspondante $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{C} \equiv \text{CH}$, bien qu'habituellement les halogénures aliphatiques, en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide fournissent des hydrocarbures non saturés par arrachage d'une molécule d'hydracide. Le fait qu'on ait pu remplacer, dans cette réaction, l'amidure de sodium par l'acétylure a montré que la réaction n'était pas un simple déplacement nucléophile.

Hennion et Teach réalisèrent également quelques réactions avec les bases ainsi préparées.

Nous avons appliqué leur méthode avec succès au toluène sulfonate de butyne-1 ol-3, ester que l'on obtient facilement par la méthode de Schlichting et Klager (50) déjà mentionnée. La suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide est préparée selon la technique de Vaughn, Vogt et Nieuwland (97).

Le rendement brut en amine est de 40 p. 100.

Cette base, l'amino-3 butyne-1 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, extrêmement hygroscopique, renferme encore des traces d'ammoniaque ; pour l'avoir pure, nous l'avons distillée plusieurs fois sur la potasse. Eb : 83°.

Nous avons dosé son alcalinité ainsi que la fonction acétylénique vraie par la méthode indiquée précédemment.

L'étude du spectre infra-rouge a confirmé la présence d'un groupe acétylénique vrai.

2) **Propriétés chimiques de l'amino-3 butyne-1.** — Nous avons effectué ici aussi deux séries de réactions, les unes caractéristiques du groupement aminé, les autres de la fonction acétylénique.

En premier lieu, nous avons préparé le dérivé benzoylé de cette amine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COHNCH}(\text{CH}_3)\text{C} \equiv \text{CH}$. F : 121°.

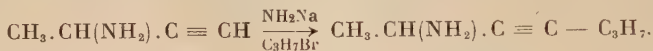
Par action du *p*-toluène sulfonate de butyne-1 ol-3, sur l'amino-3 butyne-1, nous avons obtenu l'amine secondaire, la *bis* (butyne-1 yl-3) amine. Eb₁₅ : 47° :



L'hydrogénation catalytique complète sur nickel de Raney de l'amino-3 butyne-1 nous a fourni la base saturée correspondante, l'amino-2 butane, tandis que la semi-hydrogénation, toujours sur nickel de Raney, nous a donné une base (ne présentant plus les réactions propres aux

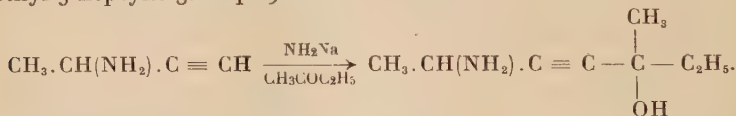
acétyléniques), *a priori* l'amino-3 butène $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH} = \text{CH}_2$, sur laquelle nous reviendrons par la suite.

Par application de la méthode de Parcell et Pollard (54), nous avons pu remplacer l'hydrogène mobile par un groupe propyle en faisant agir le bromure de propyle, dans l'ammoniac liquide, sur le dérivé sodé de l'amine acétylénique (obtenu par action de l'amidure de sodium).



L'amino-2 heptyne-3 ainsi obtenu est un liquide. Eb_{20} : 58° .

De façon analogue, en faisant agir sur le dérivé sodé de l'amino-3 butyne-1 la méthyl-éthyl-cétone, nous avons obtenu l'amino-2 hydroxy-5 méthyl-5 heptyne-3. Eb_1 : 91° .



Semi-hydrogénation de l'amino-3 butyne-1. — La littérature chimique donne peu de renseignements sur l'amino-3 butène-1 tandis que son isomère, la triméthylvinylamine $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, a été bien étudié. A notre connaissance, l'amino-3 butène-1 n'a été isolé qu'en 1946 par Vladimirova et Petrov (98) qui l'obtinrent à partir du bromo-1 butène-2 $\text{CH}_3.\text{CH} = \text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$. Ce dernier fut traité par le sulfocyanure d'ammonium dans l'alcool. Le produit subit une isomérisation en cours de distillation en donnant le composé :



qui, hydrolysé par l'acide chlorhydrique, fournit l'amino-3 butène-1 :



Ayant à notre disposition l'amino-3 butyne-1, nous avons cherché une méthode d'hydrogénation permettant de s'arrêter au stade éthylénique, avec plus de précision que la semi-hydrogénation catalytique.

En 1941, Campbell et Eby (101), s'inspirant des travaux de Moissan (99) et de Lebeau et Picon (100), avaient obtenu par réduction des carbures acétyléniques au moyen du sodium dans l'ammoniac liquide des trans-oléfines et étendirent cette réaction au cas des carbinols acétyléniques. Henne et Greenlee (102), peu après, signalèrent que les monoalcoylacétylènes, en présence d'un sel d'ammonium (en particulier le sulfate), peuvent être réduits par la quantité théorique de sodium.

Ce mode de réduction a été appliqué avec succès par Marszak et Ołomucki (103), ainsi que par Campbell, Fatora et Campbell (104) au cas des amines tertiaires acétyléniques disubstituées :



puis par Hennion et Teach (105) pour l'amino-3 méthyl-1 pentyne.

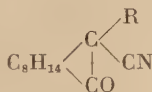
Cette méthode nous a fourni, avec un rendement de l'ordre de 50 p. 100, l'amino-3 butène-1 désiré. Pourtant, bien que l'on ait cherché à modifier le mode opératoire, dans tous les essais réalisés par nous, la réduction n'a pas été complète et un dosage de la fonction acétylénique vraie nous a indiqué que, dans les meilleurs des cas, un pourcentage de base d'environ 5 p. 100 restait non réduit. Cette base acétylénique a été facilement éliminée par formation et précipitation du sel d'argent.

3) *Aperçu historique sur l'influence d'une liaison non saturée sur le pouvoir rotatoire.* — L'influence de la non-saturation sur le sens et la valeur du pouvoir rotatoire des composés optiquement actifs a fait l'objet de nombreux travaux. Mais les résultats expérimentaux permettent difficilement de dégager des règles générales.

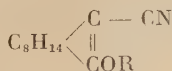
En 1896, Walden (106) entreprit une étude sur les produits d'estérification de l'alcool *l*-amylique par des radicaux acides saturés, éthyléniques et même en un cas acétylénique (ester *l*-amylique de l'acide phénylpropiolique). Il en conclut que la présence d'une double liaison avait pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire et que la triple liaison exerçait le même effet, mais de façon plus atténuée.

Rupe (107) et ses collaborateurs étudièrent une série d'esters de menthyle en considérant l'influence du groupe phényle et de la double liaison. Ils différencient la non-saturation du noyau benzénique de celle de la chaîne aliphatique dont les effets sont très dissemblables. En ce qui concerne les composés possédant une chaîne aliphatique non saturée, ils indiquent que le pouvoir rotatoire est rehaussé par l'existence d'une double liaison et ceci d'autant plus que cette dernière est proche du carbone asymétrique. Enfin, l'exemple du phénylpropiolate de menthyle semble montrer que la présence d'une triple liaison entraîne aussi un accroissement de pouvoir rotatoire, mais ceci dans une plus faible mesure que pour une double liaison.

De son côté, Haller (108) compara les pouvoirs rotatoires des alcoylcyano camphres :



à ceux des éthers :



et montra que la seconde forme accuse les pouvoirs rotatoires les plus élevés. Il étudia plus tard, en collaboration avec March (109), parallèlement, les benzylidène- et benzylcamphres ainsi que l'hexahydrobenzylidène- et l'hexahydrobenzylcamphre et nota aussi l'exaltation

du pouvoir rotatoire due à la double liaison, tandis que Minguin (110) aboutissait à des résultats analogues en effectuant des recherches sur différents esters amyliques.

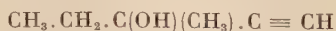
En 1908, Hilditch (111) infirma une partie des conclusions de Walden, ou plutôt montra qu'elles ne pouvaient être généralisées. En effet, les esters menthyles de l'acide phénylpropionique ont une rotation inférieure à celle des esters de l'acide cinnamique, mais supérieure à celle des esters de l'acide phénylpropionique.

Notons que, dans tous ces travaux, les chercheurs ont pris comme point de départ des composés naturellement actifs et qu'ils ont introduit dans leur molécule des radicaux de différents degrés de non-saturation. A notre connaissance, des séries correspondantes d'acides racémiques, ne différant que par le remplacement d'une ou plusieurs liaisons simples par une liaison éthylénique ou acétylénique, n'ont jamais été dédoublées afin d'étudier les variations de pouvoir rotatoire.

Il n'en est pas de même pour les alcools. Kenyon et ses collaborateurs (112) (113) (116), dans une longue série de travaux entrepris en 1911 et toujours en cours, ont étudié l'influence de la constitution chimique sur le pouvoir rotatoire. Ils ont réussi à dédoubler un très grand nombre d'alcools. Le fait que la valeur de la rotation obtenue pour le butylvinylcarbinol $C_4H_9CH(OH)CH=CH_2$ $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ est supérieure à celle atteinte pour le butyléthylcarbinol $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ 11'$ indique que dans cette série aussi la non-saturation entraîne une exaltation du pouvoir rotatoire (114). Notons qu'un phénomène de mutarotation (115) a été signalé dans le cas de l'alcool α - γ -diméthylallylique :



Enfin, en collaboration avec Hickmann, Kenyon résolut, en 1955, un alcool acétylénique (117) le méthyl-3 pentyne-1 ol-3 :



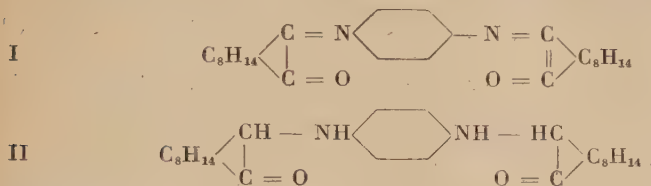
mais, cet alcool, donnant par réduction un dérivé symétrique et la résolution du composé éthylénique correspondant n'ayant pas été faite à notre connaissance, ce travail nous donne peu de renseignements sur la question qui nous intéresse. De leur côté, Zal'Kind et Efros (118), en 1950, avaient dédoublé un glycol acétylénique, le diphenyl 1-4 butyne-2 diol 1-4 sans faire non plus de comparaison avec les composés correspondants éthyléniques ou saturés.

En ce qui concerne l'effet de la non-saturation sur les amines douées de pouvoir rotatoire, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travail systématique.

Notons seulement que von Braun et ses collaborateurs (119) en 1929 ont remarqué une exaltation de pouvoir rotatoire lorsqu'on passe de la menthonylamine à la dihydromenthonylamine. La dihydrocamphyl-

amine obtenue à partir du nitrile de l'acide dihydrocampholique accuse aussi un pouvoir rotatoire supérieur à celui du dérivé non saturé correspondant.

Dans le cas du phénylène *bis*-imino camphre signalé par Singh et Bhaduri (120) en 1930, le passage du composé I au composé II :



est accompagné par contre d'une diminution du pouvoir rotatoire.

4) **Dédoublément de l'amino-3 butyne-1** (129). — Pour dédoubler l'amino-3 butyne-1, nous avons employé en premier lieu l'acide bromo-campho-sulfonique en solution aqueuse.

Après de nombreuses recristallisations du sel, nous avons sélectionné une fraction qui a été décomposée par la lessive de soude et l'amine libérée entraînée par l'eau. Des mesures faites en solution aqueuse de 5 à 10 p. 100 ont indiqué pour l'amine un pouvoir rotatoire compris entre $(\alpha)_D^{20} = -22^\circ$ et $(\alpha)_D^{20} = -25^\circ$ selon la concentration.

Pour obtenir l'amine active anhydre, il a fallu plusieurs distillations sur la potasse : l'échantillon ainsi obtenu a accusé une déviation :

$$\Delta = -42^\circ 56' \quad (t = 20^\circ)$$

au tube de 1 dm. Étant donnée la densité de l'amine $d_{20} = 0,822$ le pouvoir rotatoire du produit anhydre serait donc de $(\alpha)_D^{20} = -52^\circ$. Diluée avec de l'eau à 50 et à 30 p. 100, la même amine indique de nouveau $(\alpha)_D^{20} = -25^\circ$.

Nous avons essayé concurremment de dédoubler l'amino-3 butyne-1 au moyen d'acide tartrique. A cette fin nous en avons préparé le bitartrate en solution dans l'alcool méthylique et nous avons abouti à une base dextrogyre qui, en solution aqueuse à 9 p. 100, a montré comme pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{20} = +22^\circ$.

Si l'on rappelle que l'amino-2 butane dédoublé par Thomé présente un pouvoir rotatoire de $+7^\circ 4'$, on est frappé de l'exaltation causée par la présence d'une triple liaison. Nous avons été aussi étonnés de la forte différence existant entre les rotations de la base aqueuse et de la base anhydre.

Il est intéressant de comparer à un double point de vue le dédoublément de l'amino-1 butyne-3 avec celui de la phényléthylamine réalisé d'abord par Kipping et Hunter (124), puis par Markwald et Meth (125).

Le remplacement d'un groupe éthyle par un groupe phényle a pour effet d'exalter aussi le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -39^{\circ}51$ et il y a aussi une différence très marquée entre le pouvoir rotatoire de la base pure et celui de la même base en solution.

Partie expérimentale

Synthèse de l'amino-3 butyne-1 et composés obtenus à partir de ce produit. — *p*-TOLUÈNE SULFONATE DE BUTYNE-1 OL-3 :



Dans un ballon à 4 tubulures, muni d'un dispositif d'agitation, d'un thermomètre intérieur, d'une ampoule à brome et d'un tube de dégagement, le tout plongeant dans un bain d'eau froide, on introduit 380 g (2 mol/g) de *p*-toluène sulfochlorure puis 160 g (2,3 mol/g) de butyne-1 ol-3 dans 160 cm³ d'eau. On verse alors goutte à goutte sur le mélange 200 cm³ de lessive de soude en maintenant la température intérieure du ballon aux environs de 30°. On poursuit encore l'agitation pendant 3 heures. Il y a formation d'un précipité (375 g) que l'on décante. On recristallise dans le cyclohexane et on obtient un produit blanc, F : 59°, déjà signalé par Schlichting et Klager (50).

AMINO-3 BUTYNE-1: $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$. — L'appareil est constitué par un ballon de 10 litres à 4 tubulures muni d'un dispositif d'agitation, d'une entrée d'azote, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à carbo-glace permettant le reflux de l'ammoniac liquide. Le ballon repose dans une terrine remplie d'un mélange réfrigérant alcool-carbo-glace.

On le remplit au tiers d'ammoniac liquide. On prépare alors une suspension d'amidure de sodium, selon la technique de Vaugh, Vogt et Niewland (97), à partir de 53 g (2,3 at/g) de sodium après avoir ajouté 2 g de nitrate ferrique pulvérisé.

Lorsque tout le sodium est introduit, on agite encore une demi-heure puis, en laissant passer un courant d'azote, on introduit lentement une solution préalablement préparée de 525 g (2,3 mol/g) de *p*-toluène sulfonate de butyne-1 ol-3 dans 3 litres d'éther anhydre tout en maintenant le niveau de l'ammoniac constant par réfrigération extérieure.

On agite encore 4 heures sans réfrigération de façon à chasser une partie de l'ammoniac liquide. On effectue alors la décomposition en ajoutant goutte à goutte et avec une bonne réfrigération 1 litre d'alcool à 95°, tout en augmentant la vitesse du courant d'azote. On poursuit l'agitation toute la nuit en revenant peu à peu à température ambiante, de façon à chasser la majeure partie de l'ammoniac; on filtre et neutralise par l'acide chlorhydrique. L'éther et l'alcool sont alors chassés sous azote.

Le chlorhydrate de l'amine cherchée, souillé de chlorure d'ammonium est décomposé dans un ballon à distiller par de la lessive de soude. On distille une première portion formée d'amine, puis une portion aqueuse renfermant encore de la base. Le rendement total en amine brute est de 40 p. 100.

Cette amine, très hygroscopique et retenant de l'ammoniac, doit être séchée et distillée plusieurs fois sur la potasse avant l'obtention d'un produit pur. Eb : 83° :

n_D^{20} : 1,4350 ; d_{20}^{20} : 0,822 ; RM calculé : 22,00 ; trouvé : 21,9.

Nous avons effectué d'une part un dosage d'alcalinité en présence d'hélianthine et, d'autre part, un dosage de fonction acétylénique qui ont indiqué une pureté de 99 p. 100.

Anal. : C_4H_7N : Calc. p. 100 : N, 20,27. — Tr. : 19,90.

CHLORHYDRATE D'AMINO-3 BUTYNE-1 : $HC \equiv C.CH(NH_2)CH_3$, HCl. — On neutralise une solution aqueuse d'amino-3 butyne-1 par l'acide chlorhydrique, puis concentre lentement à froid sous vide. Il y a formation de cristaux qui sont purifiés par plusieurs dissolutions dans l'alcool et précipitation par l'éther. F : 177° .

Anal. : C_4H_8NCl : Calc. p. 100 : C, 45,48 ; H, 7,64 ; N, 13,27 ; Cl, 33,52. — Tr. : C, 45,55 ; H, 7,45 ; N, 13,40 ; Cl, 33,30.

Dosage de l'acidité en milieu alcoolique en présence de phénolphaléine 100 p. 100.

BENZOYLAMINO-3 BUTYNE-1 : $CH_3.CH(NHCOC_6H_5)C \equiv CH$. — A 1 cm³ d'une solution aqueuse à 60 p. 100 d'amino-3 butyne-1 on ajoute successivement 4 cm³ de soude 2,5 N et 1,4 g de chlorure de benzoyle. Il y a formation immédiate de cristaux que l'on essore et recristallise dans le benzène. F : 122° .

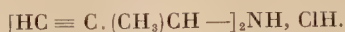
Anal. : $C_{11}H_{11}ON$: Calc. p. 100 : C, 76,27 ; H, 6,40 ; N, 8,09. — Tr. : C, 76,20 ; H, 6,50 ; N, 8,10.

BIS (BUTYNE-1 YL-3) AMINE : $NH[CH(CH_3).C \equiv CH]_2$. — On chauffe 12 heures, à reflux sous azote 35,5 g (0,145 mol/g) de *p*-toluène sulfonate de butyne-1 ol-3 et 10 g (0,149 mol/g) d'amino-3 butyne-1 dans 90 cm³ d'alcool absolu.

On acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique et chasse l'alcool sous une légère aspiration, puis ajoute quelques centimètres cubes d'eau. On extrait alors à l'éther et sur la couche aqueuse on ajoute de la lessive de soude. Après extractions répétées à l'éther, on distille une base qui, par rectification, donne : Eb₁₅ : 47° ; n_D^{20} : 1,4520.

Anal. : $C_8H_{11}N$: Calc. p. 100 : C, 79,29 ; H, 9,15 ; N, 11,56. — Tr. : C, 79,10 ; H, 9,15 ; N, 12,05.

CHLORHYDRATE DE BIS(BUTYNE-1 YL-3) AMINE :



La base ci-dessus est neutralisée par l'acide chlorhydrique alcoolique. Après évaporation, on obtient des cristaux que l'on purifie par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. F : 189°.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCl}$: Calc. p. 100 : C, 60,95 ; H, 7,67 ; N, 8,95 ; Cl, 22,49. — Tr. : C, 60,90 ; H, 7,65 ; N, 9,26 ; Cl, 21,90.

AMINO-2 HEPTYNE-3 : $\text{C}_3\text{H}_7 . \text{C} \equiv \text{C} . \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$. — Comme on l'avait fait pour l'obtention de l'amino-1 hexyne à partir de la propargylamine, on prépare à partir de 5,7 g (0,24 at/g) de sodium, une suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. On y introduit ensuite goutte à goutte 17 g (0,25 mol/g) d'amino-2 butyne-3, puis 30 g (0,24 mol/g) de bromure de propyle et on maintient 7 heures sous agitation à température du reflux de l'ammoniac. Après avoir laissé évaporer l'ammoniac, on décompose par 250 cm³ d'alcool tout en refroidissant extérieurement par la carbo-glace.

On neutralise alors par l'acide chlorhydrique, chasse l'alcool en entraînant le bromure de propyle restant, ajoute de la lessive de soude et distille d'abord l'amino-3 butyne-1 qui n'avait pas réagi. On obtient ensuite 13 g de l'amine cherchée qui, par rectification, donne :

Eb₂₀ : 58° ; n_D^{20} : 1,4470.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 75,61 ; H, 11,79 ; N, 12,60. — Tr. : C, 75,45 ; H, 11,85 ; N, 12,85.

Au cours de l'hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney, la base absorbe sensiblement la quantité théorique d'hydrogène.

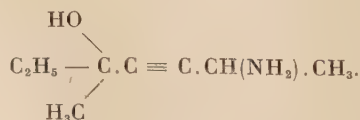
CHLORHYDRATE DE L'AMINO-2 HEPTYNE-3 :



Ce sel a été préparé comme à l'habitude à partir de la base libre. F : 117°.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl}$: Calc. p. 100 : C, 56,91 ; H, 9,56 ; N, 9,49 ; Cl, 24,02. — Tr. : C, 56,80 ; H, 9,65 ; N, 9,55 ; Cl, 23,70.

AMINO-2 HYDROXY-5 MÉTHYL-5 HEPTYNE-3 :



Dans un appareil semblable à celui employé pour la condensation du chlorhydrate de propargylamine avec la méthyléthylcétone, on

prépare une suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide à partir de 3,5 (0,15 at/g) de sodium. On y introduit, tout en agitant et en refroidissant extérieurement par la carboglace, 10,5 g (0,15 mol/g) d'amino-2 butyne-3 puis, après une demi-heure, 12 g (0,16 mol/g) de méthyléthylcétone. On laisse en contact en maintenant le reflux de l'ammoniac, puis on en laisse évaporer la majeure partie de ce dernier.

Après avoir ajouté 50 cm³ d'éther anhydre, on décompose par 150 cm³ d'éther humide, puis 50 cm³ d'eau. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique, la couche aqueuse est séparée. Sur cette dernière, on ajoute des pastilles de potasse en présence d'éther. Après avoir effectué une extraction, séché sur sulfate de soude, chassé l'éther et distillé, on obtient une base :

Eb_1 : 91° ; $n_D^{49,5}$: 1,4740.

Anal. : C₈H₁₅ON : Calc. p. 100 : C, 68,04 ; H, 10,71 ; N, 9,92. — Tr. : C, 68,10 ; H, 10,80 ; N, 9,95.

OXALATE D'AMINO-2 HYDROXY-5 MÉTHYL-5-HEPTYNE-3 :



On mélange une solution d'acide oxalique dans l'éther anhydre et une solution étherée de la base précédente. Il y a formation de cristaux que l'on purifie par dissolution dans l'alcool éthylique et précipitation par l'éther. F : 145°.

Anal. : C₁₀H₁₇O₅N : Calc. p. 100 : C, 51,94 ; H, 7,41. — Tr. : C, 51,90 ; H, 7,35.

SEMI-HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'AMINO-3 BUTYNE-1. — 8,4 g d'amino-3 butyne-1 (0,12 mol/g), en solution dans l'alcool éthylique, sont hydrogénés en présence de nickel Raney. On interrompt l'opération alors que 90 p. 100 environ de l'hydrogène théorique calculé pour une molécule ont été absorbés. Après avoir neutralisé par l'acide chlorhydrique, on chasse l'alcool, puis libère l'amine par la lessive de soude. La base ainsi obtenue est traitée par une solution de nitrate d'argent aqueuse afin de précipiter l'amine acétylénique restante. Après avoir filtré, on traite encore une fois par l'acide chlorhydrique afin de séparer les composés d'argent : puis on libère l'amino-3 butène-1 par la lessive de soude. On effectue alors une première distillation, sèche sur des pastilles de potasse et distille finalement l'amine cherchée Eb : 63° ; n_D^{20} : 1,4130 déjà signalée par Vladimirova et Petrov (98). Ces auteurs indiquent comme constantes : Eb : 62°5-63° ; n_D^{20} : 1,4168.

SEMI-HYDROGÉNATION DE L'AMINO-3 BUTYNE-1 PAR LE SODIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE. — Dans un ballon de 5 litres à quatre tubulures comprenant un dispositif d'agitation, une entrée d'azote, un réfrigérant à carboglace et une ampoule à brome plongeant assez profondément.

le tout reposant dans une terrine remplie d'un mélange réfrigérant (carboglace et alcool), on introduit 3 litres d'ammoniac liquide, puis, en petits morceaux, 78,5 g (3,4 at/g) de sodium. Lorsque le sodium est dispersé, on verse goutte à goutte et très lentement 50 g (0,72 mol/g) d' amino-3 butyne-1 et on laisse la réduction s'effectuer à la température de l'ammoniac au reflux.

En revenant ensuite à la température ambiante, la majeure partie de l'ammoniac s'évapore; on ajoute alors avec précaution 600 cm³ d'éther humide et 400 cm³ d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sodium.

Après avoir neutralisé par l'acide chlorhydrique et chassé l'éther, on reprend par la lessive de soude et on distille l'amine sans s'attacher à l'obtenir anhydre.

La solution aqueuse d'amine est alors traitée, comme nous l'avons vu précédemment, par le nitrate d'argent afin d'éliminer l'amine acétylénique éventuellement restante. Finalement, après séchage prolongé sur la potasse et distillation, on a l'amine cherchée. Eb : 63°; n_D^{48} : 1,4110.

Dédoublément de l' amino-3 butyne-1 (129). — a) PAR L'ACIDE BROMO-CAMPHOSULFONIQUE. — La difficulté de ce dédoublément résulte du fait que la mesure des pouvoirs rotatoires des sels de l'acide 3 bromo-*d* camphosulfonique (130) et de l' amino-2 butyne-3 ne donne que des indications peu précises sur sa marche (121) (122) (124). Il faudrait, à chaque étape, effectuer une décomposition de ce sel et mesurer le pouvoir rotatoire de l'amine libre. Cette dernière étant un produit très volatil, il est difficile d'exercer un contrôle tout au long de ce dédoublément sans perdre en route beaucoup de matière première.

Nous avons donc pris le parti d'effectuer un certain nombre de cristallisations, avant de contrôler les progrès du dédoublément. Pour juger s'il en est ainsi, nous avons alors décomposé des portions successives et avons mesuré le pouvoir rotatoire de l'amine, en solution aqueuse et dans les mêmes conditions de concentration.

46 g d' amino-3 butyne-1 en solution aqueuse ont été neutralisés au tournesol par l'acide bromo-camphosulfonique en solution aqueuse normale. Le mélange, concentré sous vide, a été amené à un poids de 750 g et abandonné à température ambiante. On a recueilli 200 g de cristaux qui ont été repris par 1,75 fois leur poids d'eau bouillante. On a effectué ainsi six recristallisations successives dans les mêmes conditions et on a obtenu 22 g de cristaux, F : 228°, qui en solution aqueuse à 2,5 p. 100 accusent un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = + 61^{\circ}30$.

Le sel a été alors décomposé par la lessive de soude et l'amine libérée, aqueuse, a été distillée. $(\alpha)_D^{20} = - 25^{\circ}$ pour C = 9 p. 100.

Le g amino-3 butyne-1 en solution aqueuse ainsi obtenue a été séché longuement sur des pastilles de potasse et on l'a redistillé sur des pastilles de potasse. On a eu finalement 3 g d'amine anhydre $d_{20}^{20} = 0,822$

qui, au tube de 1 dm, a montré une déviation de $-42^{\circ}56$ ($t = 20^{\circ}$), soit $(\alpha)_D^{20} = -52,2^{\circ}$.

Cette amine anhydre remise en solution aqueuse montre un pouvoir rotatoire variant de $(\alpha)_D = -22^{\circ}$ à $(\alpha)_D = -25^{\circ}$ pour des concentrations de 5 à 45 p. 100.

b) PAR L'ACIDE TARTRIQUE. — Pour effectuer le dédoublement par l'acide tartrique, nous n'avons pu employer l'eau, les solutions, trop sirupeuses, cristallisant mal. Nous avons choisi comme solvant l'alcool méthylique et nous avons dû préparer, pour avoir une cristallisation plus facile, non le tartrate, mais le bitartrate.

Le pouvoir séparateur s'est montré moindre que pour l'acide bromo-camphosulfonique et il nous a fallu effectuer un plus grand nombre de recristallisations. Ainsi, nous n'avons pas eu une fraction finale suffisante pour isoler l'amine pure et nous avons pris son pouvoir rotatoire seulement en solution.

46 g d'amino-3 butyne-1 ont été neutralisés au tournesol par l'acide d-tartrique en solution dans l'alcool méthylique (une partie d'acide tartrique pour cinq parties d'alcool méthylique), puis on a rajouté une quantité d'acide tartrique égale à celle nécessaire pour avoir le bitartrate. Après avoir laissé une nuit à la glacière, on a obtenu 66 g de cristaux que l'on a essorés. On les a repris par 370 cm³ d'alcool méthylique bouillant. Après huit recristallisations, on a sélectionné finalement une fraction de 4 g de bitartrate d'amino-3 butyne-1, $F = 157^{\circ}$ $(\alpha)_D = +24^{\circ}$ (eau : concentr. 3 p. 100), insuffisante pour isoler la quantité d'amine anhydre nécessaire aux mesures, mais qui a permis de mesurer le pouvoir rotatoire de l'amine en solution aqueuse. Elle est dextrogyre et accuse un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{20} = +22^{\circ}$ en solution à 9 p. 100.

Notons que nous étions parvenus par le dédoublement avec l'acide bromo-camphosulfonique à un chiffre plus élevé $(\alpha)_D = -25^{\circ}$.

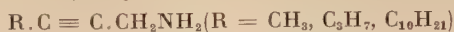
CONCLUSIONS

1° L'application de la méthode de Delépine au cas des arylsulfonates de propargyle nous a permis de préparer la propargylamine, produit rare jusqu'alors, avec un rendement de 75 à 80 p. 100 par rapport à l'alcool propargylique de départ, actuellement produit courant.

Ce composé nous a servi comme matière de base pour plusieurs synthèses.

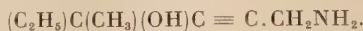
En particulier, on a pu, par l'intermédiaire de son dérivé sodé, dans l'ammoniac liquide, remplacer l'hydrogène mobile de la fonction acéty-

lénique vraie par un radical alcoyle et préparer ainsi une série d'homologues :



dont aucun représentant n'était connu jusqu'alors.

La condensation avec la méthyléthylcétone dans les mêmes conditions a fourni un amino-alcool acétylénique :



2° Appliquée à des halogénures ou des arylsulfonates de forme :



la méthode de Delépine nous a permis d'obtenir aussi certains homologues de la série $RC \equiv C.CH_2NH_2$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$).

En outre, nous avons pu de même façon préparer l'amino-1 hexyne-5 :



produit dans lequel la fonction acétylénique est séparée par plusieurs groupes méthyléniques de la fonction aminée.

3° L'étude de l'application de la réaction de Delépine aux cas des composés dihalogénés et surtout au cas du dichloro-1-4 butyne-2 nous a montré que, selon la nature du solvant employé au cours de la préparation de la combinaison de l'halogénure avec l'hexaméthylènetétramine, on pouvait aboutir, soit à une amine primaire chlorée, soit à une diamine.

Nous avons ainsi préparé le chlorhydrate de l'amino-1 chloro-4 butyne-2 $ClCH_2.C \equiv C.CH_2NH_2$, ClH , composé nouveau, et le 1-4 di-amino-butyne $H_2NCH_2C \equiv C.CH_2NH_2$, déjà signalé.

Nous avons également synthétisé l'amino-1 chloro-12 dodécyne-2, $Cl(CH_2)_9C \equiv C.CH_2NH_2$.

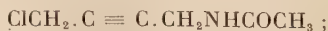
Il a été démontré que le même procédé était valable pour la préparation des sels halohydriques des amines primaires éthyléniques et saturées ou halogénées. Le chlorhydrate de l'amino-1 chloro-4 butène-2 :



inconnu jusqu'à présent, a ainsi été obtenu.

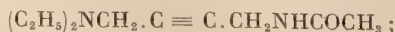
4° Les possibilités réactionnelles de ces amines non saturées ω -chlorées ont été mises à profit pour de nombreuses synthèses. Entre autres, on a préparé les :

- chloro-1 acétamino-4 butyne-2 ;

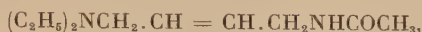


diméthylamino-1 amino-4 butyne-2 $(CH_3)_2NCH_2.C \equiv C.CH_2NH_2$;

diéthylamino-1 acétamino-4 butyne-2 :



chloro-1 acétamino-4 butène-2 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$;
diéthylamino-1 acétamino-4 butène-2 :



ainsi que certains dérivés ammoniums quaternaires correspondants.

Quelques semi-hydrogénations et hydrogénations complètes ont été réalisées à titre de contrôle.

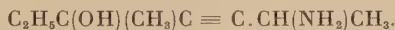
5° L' amino-3 butyne-1 $\text{HC}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, amine primaire acétylénique dont le groupe amine est situé sur un carbone secondaire, produit inconnu jusqu'alors, a été préparé par ammonolyse du toluène-sulfonate de butyne-1 ol-3 dans l'ammoniac liquide, méthode due à Hennion et Teach.

Ce composé nous a servi de base pour l'obtention de quelques dérivés, tous produits nouveaux, à savoir :

bis (butyne-1 yl-3) amine $[(\text{HC}\equiv\text{C})(\text{CH}_3)\text{CH}]_2\text{NH}$;

amino-2 heptyne-3 : $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$;

amino-2 méthyl-5 hydroxy-5 heptyne-3 :



La semi-hydrogénation de l' amino-3 butyne-1 a été réalisée par voie catalytique en présence de nickel Raney ainsi que par réduction dans l'ammoniac liquide par le sodium.

6° L' amino-3 butyne-1 $\text{HC}\equiv\text{C}.\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, produit possédant un carbone asymétrique, a pu être dédoublé en ses inverses optiques. Une exaltation notable du pouvoir rotatoire a été observée, par comparaison avec le produit saturé correspondant, l' amino-2 butane, autrefois dédoublé par Thomé.

Notons que c'est, à notre connaissance, la première amine acétylénique qui ait été dédoublée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. PAAL et C. HERMANN. — *Ber.*, 1889, **22**, 3076; 1891, **24**, 3035.
- (2) J. BODE. — *Ann. Pharm.*, 1892, **267**, 286.
- (3) F. KRAFFT et G. HEIZMANN. — *Ber.*, 1900, **33**, 3587.
- (4) P. VIGUIER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1911, **153**, 956.
- (5) J. V. BRAUN, B. FUSSGANGER et M. KUHN. — *Ann. Chem.*, 1925, **445** 201.
- (6) J. V. BRAUN et L. TAUBER. — *Ann. Chem.*, 1927, **458**, 102.
- (7) J. ROBIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1929, **189**, 252.
- (8) C. MANNICH et F. T. CHANG. — *Ber.*, 1933, **66**, 418.
- (9) D. D. COFFMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1978.
- (10) W. H. CAROTHERS. — *U. S. A. P.*, 1938, n° 2 110 199.
- (11) I. G. FARBEN IND. — *B. F.*, 1939, n° 839 875.

- (12) E. R. H. JONES, I. MARSZAK et H. BADER. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1578.
- (13) I. MARSZAK et A. MARSZAK-FLEURY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 1289.
- (14) I. MARSZAK, A. MARSZAK-FLEURY, J. JACOB et G. MONTEZIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 80, 186.
- (15) I. MARSZAK, M. DIAMENT et J. P. GUERMONT. — *Mémor. Serv. Chim. État*, 1950, **35**, 69.
- (16) I. MARSZAK et M. KOULKES. — *Journées Internationales de l'Analyse et des Essais*, 1950, 367.
- (17) I. MARSZAK et A. MARSZAK-FLEURY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 1305.
- (18) I. MARSZAK, R. EPSZTEIN et J. JACOB. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 1578.
- (19) I. MARSZAK, J. P. GUERMONT, R. EPSZTEIN et J. JACOB. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 530.
- (20) R. F. PARCELL et C. B. POLLARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2385, 3313.
- (21) P. LEBEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1905 [3], **33**, 1092.
- (22) I. MARSZAK et R. EPSZTEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 441.
- (23) R. EPSZTEIN, M. OLOMUCKI et I. MARSZAK. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 952.
- (24) I. MARSZAK, R. EPSZTEIN et M. OLOMUCKI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 1409.
- (25) J. JACOB, I. MARSZAK, R. EPSZTEIN, M. OLOMUCKI et J. P. GUERMONT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1289.
- (26) K. N. CAMPBELL, F. C. FATORA et B. K. CAMPBELL. — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1141.
- (27) Ch. DUFRAISSE, J. LEFRANÇOIS et P. BARBIERI. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 380.
- (28) Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et P. BARBIERI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1043.
- (29) J. CHAUVELIER et M. GAUDEMAR. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 167.
- (30) G. F. HENNION et E. G. TEACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1653, 4297.
- (31) A. WOHL. — *Ber.*, 1886, **19**, 1840.
- (32) M. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1895 [3], **13**, 358.
- (33) M. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1897 [3], **17**, 291.
- (34) W. A. JACOBS et M. HEIDELBERGER. — *J. Biol. Chem.*, 1915, **20**, 659.
- (35) W. A. JACOBS et M. HEIDELBERGER. — *J. Biol. Chem.*, 1915, **21**, 465.
- (36) F. L. HAHN et H. WALTER. — *Ber.*, 1921, **54**, 1531.
- (37) M. SOMMELET. — *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **157**, 852.
- (38) E. DEROUX. — *Thèse Faculté de Pharmacie*, Paris, 1920.
- (39) M. DELÉPINE et A. JAFFEUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922 [4], **31**, 108.
- (40) A. PENANHOAT-JAFFEUX. — *Thèse Faculté de Pharmacie*, Paris, 1921.
- (41) C. MANNICH et L. HAHN. — *Ber.*, 1911, **44**, 1542.
- (42) A. GALAT et G. ELION. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3585.
- (43) B. REICHERT et W. DORNIS. — *Arch. Pharm.*, 1944, **282**, 100; *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 1969.
- (44) B. REICHERT et H. BAEGE. — *Pharmazie*, 1947, **2**, 451; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 3743.

- (45) B. REICHERT et H. BAEGE. — *Pharmazie*, 1948, **3**, 209; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 5889; *Pharmazie*, 1949, **4**, 149; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 6586.
- (46) J. GRAYMORE. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1116.
- (47) N. L. WENDER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 375.
- (48) L. M. LONG et H. D. TROUTMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2473.
- (49) E. ANDRÉ et Ch. VERNIER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1931, **193**, 1192.
- (50) Ö. SCHLICHTING et K. KLÄGER. — *U. S. A. P.*, 1944, n° 2 340 701.
- (51) M. KOULKES et I. MARSZAK. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 364.
- (52) R. T. CASSEL et S. KUSHNER. — *U. S. A. P.* 2 569 288; *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 3565.
- (53) P. LEBEAU et M. PICON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **156**, 1077.
- (54) R. F. PARCELL et C. B. POLLARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2385, 3312.
- (55) M. YVON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1925, **180**, 748.
- (56) R. PAUL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 971.
- (57) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3646.
- (58) J. M. CONIA. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1342; 1955, 1449.
- (59) P. J. ASHWORTH, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING. — *Organic syntheses*, 1955, **35**, 20. Édit. J. Wiley.
- (60) I. MARSZAK et R. EPSZTEIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 883; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 160.
- (61) I. MARSZAK et M. KOULKES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 93.
- (62) M. DE MONTMOLLIN et E. ZOLICKER. — *Helv. chim. Acta*, 1929, **12**, 610.
- (63) K. WARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 914.
- (64) L. HENRY. — *Ber.*, 1875, **8**, 399.
- (65) S. GABRIEL. — *Ber.*, 1888, **21**, 556, 1049, 2669.
- (66) S. GABRIEL et J. WEINER. — *Ber.*, 1888, **21**, 2675.
- (67) S. GABRIEL. — *Ber.*, 1891, **24**, 3231.
- (68) S. GABRIEL. — *Ber.*, 1892, **25**, 415.
- (69) O. SEITZ. — *Ber.*, 1891, **24**, 2624.
- (70) J. LOHMANN. — *Ber.*, 1891, **24**, 2636.
- (71) S. BOCKMANN. — *Ber.*, 1895, **28**, 3111.
- (72) J. VON BRAUN et E. BESCHKE. — *Ber.*, 1906, **39**, 4119.
- (73) S. GABRIEL. — *Ber.*, 1910, **43**, 356.
- (74) J. VON BRAUN et C. MÜLLER. — *Ber.*, 1905, **38**, 2340.
- (75) W. E. HANBY, H. RYDON, G. S. HARTLEY et E. O. PAVELL. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 513.
- (76) H. MACCOMBIE et D. PURDIE. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1217.
- (77) A. KÉULÉ. — *Z. für Chem.*, 1866, 688.
- (78) C. HÜBER. — *Ann. Chem.*, 1870, **156**, 317.
- (79) W. KOERNER. — *Gazz. chim. ital.*, 1874, **4**, 305.
- (80) R. FITTIG et E. MAGER. — *Ber.*, 1875, **8**, 363.
- (81) C. PAAL. — *Ber.*, 1888, **21**, 3190.
- (82) P. GALEWSKY. — *Ber.*, 1890, **23**, 1067.
- (83) O. WICHTERLE et M. HUDLICKY. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1947, **12**, 101; *Chem. Abstr.*, 1947, 4148.
- (84) S. GABRIEL et T. POSNER. — *Ber.*, 1894, **27**, 3509.
- (85) H. STRASSMANN. — *Ber.*, 1888, **21**, 576.

- (86) C. A. AMUNDSEN et A. M. PULITO. — *Surrey Name Reactions in organic chemistry* (Éd. Acad. Press Inc. Publ., N. Y., 1954, 52).
- (87) P. BLANK. — *Ber.*, 1892, **25**, 3044.
- (88) A. W. JOHNSON. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 1009.
- (89) I. K. KOROBIZNA et I. CHVEDOWA. — *J. gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 1956, **6**, 1660.
- (90) I. MARSZAK et J. P. GUERMONT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 148 et Mémoire en préparation.
- (91) I. MARSZAK, A. MARSZAK-FLEURY et M. KOULKES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1501.
- (92) A. W. HOFMANN. — *Ber.*, 1874, **7**, 513.
- (93) J. GADAMER. — *Arch. Pharm.*, 1901, **237**, 99; **239**, 292.
- (94) L. G. THOME. — *Ber.*, 1903, **36**, 582.
- (95) G. F. HENNION et E. G. TEACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1653.
- (96) G. F. HENNION et D. E. MALONEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4735.
- (97) T. H. VAUGHN, R. R. VOGT et J. A. NIEUWLAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.
- (98) M. G. VLADIMIROVA et A. A. PETROV. — *J. gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 1946, **16**, 2141.
- (99) H. MOISSAN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1898, **127**, 911.
- (100) P. LEBEAU et M. PICON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **157**, 137.
- (101) K. N. CAMPBELL et L. T. EBY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 216, 2683.
- (102) A. L. HENNE et K. W. GREENLEE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2020.
- (103) M. OLOMUCKI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 192.
- (104) K. N. CAMPBELL, F. FATORA et B. K. CAMPBELL. — *J. org. Chem.*, 1952, **17**, 1141.
- (105) G. F. HENNION et E. G. TEACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4297.
- (106) P. WALDEN. — *Z. phys. Chem.*, 1896, **20**, 569.
- (107) H. RUPE. — *Ann. Chem.*, 1903, **327**, 157; 1909, **369**, 311.
- (108) A. HALLER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1903, **136**, 788.
- (109) A. HALLER et F. MARCH. — *C. R. Acad. Sci.*, 1906, **142**, 316.
- (110) J. MINGUIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1905, **140**, 946.
- (111) T. P. HILDITCH. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 1.
- (112) R. H. PICKARD et J. KENYON. — *J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 65.
- (113) L. F. HEWITT et J. KENYON. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1094.
- (114) J. KENYON et SNELLGROVE. — *J. Chem. Soc.*, 1927, **127**, 1174.
- (115) H. W. HILLS, J. KENYON et A. PHILIPS. — *J. Chem. Soc.*, 1936, 576.
- (116) M. P. BALFE, J. KENYON et D. Y. WADDAN. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 1361.
- (117) J. R. HIGHMAN et J. KENYON. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 2051.
- (118) YU S. ZAL'KIND et A. EFROS. — *J. gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 1949, **19**, 599.
- (119) J. VON BRAUN, A. KRÖPER et W. REINHARDT. — *Ber.*, 1929, **62**, 1304.
- (120) P. K. SINGH et B. BHADURI. — *Trans. Faraday Soc.*, 1930, **26**, 347.
- (121) J. LIQUIER. — *Annales de Physique*, 1927, **8**, 121.
- (122) W. J. POPE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 437.
- (123) TCHAO YIN LAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 682, 1534.
- (124) A. E. KIPPING et F. S. HUNTER. — *J. Chem. Soc.*, 1903, **83**, 1147.

- (125) W. MARCKWALD et R. METH. — *Ber.*, 1905, **58**, 801.
(126) I. MARSZAK et A. MARSZAK-FLEURY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 704.
(127) A. MARSZAK-FLEURY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 752.
(128) A. MARSZAK-FLEURY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 808.
(129) A. MARSZAK-FLEURY. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1046.
(130) W. J. POPE et S. J. PEACHEY. — *J. Chem. Soc.*, 1895, **67**, 356; 1898, **73**, 859.
(131) M. M. FASER et R. A. RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 226.
(132) R. A. RAPHAËL. — *Acetylenic Compounds in organic Synthesis*. Butterworth Scien. Publ., London, 1955, 62.
-

ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION DES IONS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS (*)

Par JEAN-FRANÇOIS LAURENT

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier.

1. Rappel de notions fondamentales.
2. Méthodes expérimentales.
3. Calcul du coefficient de diffusion.
4. Calcul de l'énergie d'activation. Résultats expérimentaux.

Chapitre II. — Etude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins monocristallins.

1. Observations générales.
2. Étude des halogénures de potassium.
 - a) Comparaison des énergies d'activation.
 - b) Relation entre l'autodiffusion et la déformation plastique.
 - c) Relation entre la somme $Q^+ + Q^-$ et l'énergie de liaison, l'énergie réticulaire, le point de fusion.
3. Étude des chlorures alcalins.
4. Évaluation des énergies d'activation dans les autres halogénures.
5. Transformation allotropique du chlorure de césium.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, et soutenue le 7 janvier 1958 devant la commission d'examen.

Chapitre III. — Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures polycristallins.

1. Observations générales.
2. Étude des halogénures de potassium.
3. Étude des chlorures alcalins.
4. Étude des halogénures de césium.
5. Conclusions.
6. Prévisions concernant l'influence des surfaces intercrystallines sur l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins non étudiés.
7. Étude autoradiographique.

CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

L'étude approfondie des réactions se produisant dans l'état solide a été longtemps délaissée par les chimistes qui éprouvaient de grandes difficultés à interpréter leurs résultats expérimentaux dans ce domaine. Les études innombrables, effectuées au cours des dernières décades à l'aide de la diffraction des rayons X, si elles ont permis de préciser la position des atomes ou des ions dans les réseaux cristallins, n'ont pu fournir une explication du mécanisme des réactions se produisant entre les solides. En effet, toute réaction thermodynamiquement possible, nécessite pour se réaliser un apport continu de substances réagissantes à l'interface réactionnel. On conçoit que, pour comprendre le mécanisme de cet apport, il soit nécessaire de connaître le processus du déplacement des ions ou des atomes à l'échelle du réseau cristallin. C'est pourquoi l'étude de l'autodiffusion des constituants d'une combinaison solide, c'est-à-dire la migration de ces constituants sous l'influence de l'agitation thermique et en liaison avec l'existence de défauts, offre un intérêt considérable. Ces études ont été depuis peu rendues possibles, par l'emploi des isotopes radioactifs, qui permettent de suivre le mouvement d'un élément quelconque d'une combinaison dans le réseau cristallin de celle-ci.

Le but de notre travail a été d'étudier l'autodiffusion des ions de diverses natures dans des séries de composés homologues de structure simple à liaison purement ionique. Nous nous sommes adressé aux différentes séries d'halogénures alcalins qui remplissent ces conditions et qu'il est possible, en outre, d'obtenir dans un bon état de pureté et de cristallisation. Jusqu'à ce jour, aucune recherche d'ensemble ne semblait avoir été effectuée sur ces composés ; seules existaient des études indépen-

dantes sur le chlorure de sodium (^{1 à 6}), le chlorure de potassium (^{7 à 9}), le bromure de sodium (²) (¹⁰) et l'iodure de potassium (¹¹). Nous nous sommes donc proposé de soumettre à une étude systématique deux séries homologues de composés possédant chacune un ion commun. Dans l'une, le cation, en l'espèce le potassium, reste le même; elle comporte le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium. Dans l'autre, l'anion, en l'espèce le chlorure, reste le même; elle comporte le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium. Nous avons de plus étudié le fluorure de césium. Dans chaque cas, notre étude a porté à la fois sur l'autodiffusion de l'anion et sur celle du cation. Les expériences ont été effectuées sur des cristaux uniques et des agrégats polycristallins. En effet, si les études portant sur les cristaux uniques présentent un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes, les réactions entre solides s'opèrent en général sur des poudres finement broyées, c'est-à-dire dans des milieux polycristallins. Dans chaque série, nous avons comparé principalement le comportement des anions et celui des cations, lors de leur migration dans les réseaux cristallins et dans les zones marginales des cristaux. Notre exposé comporte trois chapitres principaux :

CHAPITRE PREMIER. — Rappel de notions fondamentales, méthode expérimentale et résultats expérimentaux.

CHAPITRE II. — Étude de l'autodiffusion des ions dans des cristaux uniques d'halogénures alcalins

CHAPITRE III. — Étude de l'autodiffusion des ions dans des agrégats polycristallins d'halogénures alcalins.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

CHAPITRE PREMIER

Nous allons, en premier lieu, rappeler quelques formules qui serviront à calculer les coefficients d'autodiffusion des ions. Nous décrirons ensuite en détail la méthode expérimentale que nous avons mise au point pour déterminer ces valeurs avec le maximum de précision.

(¹) M. CHEMLA, *Thèse, Paris*, 1954.

(²) D. MAPOTHER, N. CROOKS et R. MAURER, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1231.

(³) A. MURIN et B. LURIE, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1950, **73**, 933.

(⁴) J.-F. LAURENT et J. BÉNARD, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1955, **241**, 1204.

(⁵) D. PATTERSON, G. S. ROSE et J. A. MORRISON, *Phil. Mag. G. B.*, 1956, n° 5, **1**, 393.

(⁶) J. O. THOMSON, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, n° 4, **1**, 214.

(⁷) J. F. ASCHNER, *Thèse, Université de l'Illinois, Urbana*, 1954.

(⁸) H. J. ARNIKAR et M. CHEMLA, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1956, **242**, 2132.

(⁹) H. WITT, *Z. Phys.*, 1953, **134**, 117.

(¹⁰) H. W. SCHAMP et E. KATZ, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 828.

(¹¹) F. NOYER et J.-F. LAURENT, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1956, **242**, 3068.

Rappel de notions fondamentales.

Etudier la diffusion d'un élément dans un solide revient à mesurer la pénétration de cet élément dans ce solide. Il faut donc définir une interface origine au-delà duquel la concentration de l'élément diffusant est nulle au temps $t=0$. Le temps de diffusion s'accroissant, l'élément pénètre dans le solide et l'on peut alors appliquer les relations classiques (lois de Fick) régissant les phénomènes de diffusion dans des milieux homogènes et isotropes. Dans la première relation de Fick ⁽¹²⁾ :

$$q = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (I)$$

q est la quantité de matière qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps dans la direction de diffusion x , à un point où le gradient de concentration de l'élément diffusant est $\frac{\partial C}{\partial x}$; D est le coefficient de diffusion, l'équation aux dimensions de l montre qu'il doit s'exprimer en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

Dans le cas de l'autodiffusion, I peut se mettre sous la forme ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (II)$$

L'équation II peut s'intégrer et les intégrales générales pour un milieu semi-infini sont de la forme :

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{+\infty} f(x') \exp \left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx'. \quad (III)$$

Si la concentration initiale de l'élément diffusant est égale à C_0 entre les plans situés aux distances $x=0$ et $x=h$, et nulle pour x supérieur à h , l'intégrale précédente peut s'écrire :

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h C_0 \exp \left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx'.$$

Si h est très petit vis-à-vis de $\sqrt{4Dt}$, cette intégrale peut se mettre sous la forme :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp -\frac{x^2}{4Dt}. \quad (IV)$$

$Q = C_0 h$ représente la quantité totale de matière diffusante déposée à l'interface origine, h étant alors l'épaisseur du dépôt de matière diffusante. Cette relation est encore valable si l'on étudie l'autodiffusion non

⁽¹²⁾ A. FICK, *Pogg. Ann.*, 1855, 94, 59.

⁽¹³⁾ R. M. BARRER, *Diffusion in and through solids*, Univ. Press, Cambridge, 1951.

⁽¹⁴⁾ W. JOST, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Acad. Press, New York, 1952.

plus entre 0 et ∞ (milieu semi-infini), mais entre 0 et L (milieu fini), à condition que $L > \sqrt{4Dt}$.

En conclusion, la relation IV sera toujours valable si $h < \sqrt{4Dt} < L$.

..

Les coefficients de diffusion obéissent d'autre part à la loi générale d'Arrhénius et l'on a : $D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$.

Dans cette expression, D_0 est un terme indépendant de la température, généralement appelé terme de fréquence, Q est l'énergie d'activation du processus élémentaire de transfert d'une particule d'une position d'équilibre à la position d'équilibre la plus proche. Nous reprendrons en détail, par la suite, la signification réelle de ces expressions.

Méthodes expérimentales.

Pour déterminer le coefficient d'autodiffusion d'un ion dans un solide, il est nécessaire d'opérer avec des éléments radioactifs, qui permettent de suivre la migration de cet ion. On doit admettre, pour que ces mesures aient un sens, qu'un ion radioactif se comporte de la même façon qu'un ion normal du point de vue de sa diffusion. Les expériences de Chemla (1) sur l'autodiffusion de $^{22}\text{Na} + ^{24}\text{Na}$ dans le chlorure de sodium ont montré que cette hypothèse est parfaitement justifiée pour les éléments que nous avons utilisés. En déterminant le coefficient de diffusion d'un isotope radioactif quelconque d'un ion, on mesure avec une excellente approximation le coefficient d'autodiffusion réel de cet ion.

Nous utilisons la formule IV établie au paragraphe précédent, soit :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp - \frac{x^2}{4Dt} . \quad (\text{IV})$$

La concentration C de l'élément diffusant, ici l'ion radioactif, est proportionnelle à la radioactivité de cet élément ; radioactivité mesurée dans des conditions bien déterminées et exprimées par exemple en nombre A d'impulsions par minute enregistrées par un système défini de comptage. La relation IV peut s'écrire : $\text{Log } A = K - \frac{x^2}{4Dt}$.

Les conditions limites d'application de IV seront remplies si l'on forme un mince dépôt radioactif à l'interface origine de diffusion et si l'échantillon est suffisamment épais. La fonction $\text{Log } A = f(x^2)$ est linéaire et la pente de la droite représentative permet le calcul de D . On

montre aisément que si x est exprimé en $1/100$ de millimètre et t en heures, D s'exprimera en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ dans la formule :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{\log_{10} A_1 - \log_{10} A_2} \cdot \frac{10^{-10}}{3,31 \cdot t} \quad (\text{V})$$

x_1 et x_2 étant les distances séparant l'interface origine des points où l'activité de l'élément diffusant est respectivement A_1 et A_2 .

En conséquence, pour obtenir la valeur du coefficient d'autodiffusion d'un ion dans un halogénure donné et à une température donnée, il suffit de tracer la courbe $\log_{10} A = f(x^2)$; cette détermination demande cinq manipulations successives nécessaires pour obtenir une grande précision :

- a) préparation du milieu de diffusion ;
- b) dépôt de l'isotope radioactif ;
- c) chauffage de l'échantillon : détermination de $T^\circ\text{K}$ et de t en heures ;
- d) découpage de l'échantillon : mesure de x ;
- e) mesure de l'activité : détermination de A .

a) *Préparation du milieu de diffusion.* — Cette étude sera divisée en deux parties : préparation des échantillons monocristallins et préparation des échantillons polycristallins.

1. — *PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS MONOCRISTALLINS.* — Nous avons effectué des mesures d'autodiffusion des deux ions sur des cristaux uniques pour le chlorure, le bromure, l'iodure de potassium et le chlorure de sodium. Ces cristaux ont été préparés par M. Koerber au Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris), par fusion de sels de haute pureté ; on doit noter que la solidification lente entraîne une purification supplémentaire importante des composés initiaux. Pour chaque halogénure, tous les échantillons furent prélevés dans un bloc unique chauffé aussitôt après sa formation 200 à 300 heures à 100°C au-dessous du point de fusion ; ce bloc fut détaillé au fur et à mesure des besoins. Les blocs monocristallins ainsi obtenus se clivent aisément suivant une face (100) ; on utilise des prismes de $13 \times 13 \times 5$ mm. La diffusion a lieu perpendiculairement à la face (100). Pourtant, dans le cas du chlorure de sodium, afin de vérifier l'isotropie de l'autodiffusion des ions, on a été amené à préparer des blocs monocristallins présentant des faces (110) et (111). Ces échantillons sont préparés par découpage de blocs monocristallins à l'aide d'un fil humide tournant à grande vitesse, le découpage est ainsi extrêmement rapide et provient uniquement de la dissolution du composé par l'eau. Cette manipulation s'effectue sans choc, ni perturbation et l'usage de tout abrasif est évité. Les faces clivées ou découpées sont ensuite aplanies

sur une peau de chamois humide reposant sur un verre plan ; la phase finale s'effectue avec de l'alcool absolu. Les plaquettes sont alors chauffées pendant une cinquantaine d'heures de 10° à 20° C au-dessous de la température de fusion de l'halogénure avec montée et baisse de température très lentes (24 heures). Cette préparation permet d'obtenir des échantillons parfaitement homogènes ne présentant aucune perturbation.

2. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POLYCRISTALLINS. — Les mesures ont été effectuées sur des échantillons polycristallins de fluorure, chlorure, bromure et iodure de potassium, puis de chlorure de sodium, chlorure de potassium et chlorure de césium, et enfin sur du fluorure de césium. Dans chaque cas, à l'exclusion du chlorure et du fluorure de césium (*), on a employé des produits « Merck pour analyse ». Le fluorure de césium a été obtenu au laboratoire à partir du chlorure. Les échantillons sont préparés par frittage de poudre des différents halogénures ; les expériences ont été effectuées, en général, sur quatre grosseurs de cristaux dépendant de la préparation de la poudre de départ :

a) *Grains très fins* : précipitation du sel par un refroidissement rapide de la solution saturée chaude.

b) *Grains fins* : broyage au mortier d'agate des cristaux du flacon.

c) *Grains moyens* : clivage des monocristaux et obtention de petits cubes.

d) *Gros grains* : clivage des monocristaux et obtention de gros cubes.

Pour les deux dernières catégories, les monocristaux de départ sont préparés au laboratoire par fusion et refroidissement lent des différents halogénures, ou par clivage direct des blocs fournis par le Conservatoire des Arts et Métiers. Dans chaque cas, la poudre est séchée à 150°-200° C et conservée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Elle est ensuite comprimée dans des moules en acier spécial à haute résistance, de façon à obtenir des pastilles de 5 mm de haut et de 1,5 cm² de section. Pour chaque halogénure, on a déterminé la pression de compression minimum qui permet d'obtenir des agrégats de densité maximum, nous verrons le détail de ces résultats dans une partie spéciale du chapitre II ; de toute manière, pour chaque composé des pressions supérieures de 4 000 à 5 000 kg/cm² à cette pression minimum ont été employées. Les pastilles polycristallines sont ensuite chauffées pendant une centaine d'heures à 20°-30° C au-dessous de la température de fusion de chaque composé, avec montée et baisse de température très lentes. Les pastilles frittées sont ensuite polies comme les monocristaux. Il est alors possible de déterminer la dimension moyenne des cristaux constitutifs.

(*) Le chlorure de césium de haute pureté a été fourni par M. Hackspill, membre de l'Institut, à qui nous adressons nos vifs remerciements.

Détermination de la dimension moyenne des cristaux. — Après frottage, les échantillons sont polis légèrement de façon à éliminer la couche supérieure qui pourrait donner des indications erronées sur la dimension des cristaux. Le contour des grains est révélé en frottant très légèrement la pastille sur une peau de chamois imbibée d'un mélange d'eau et d'alcool, plus ou moins riche en alcool suivant la solubilité de l'halogénure. La surface à étudier est ensuite séchée en la frottant doucement sur une peau sèche. L'examen au microscope s'effectue avec un oculaire gradué. Le diamètre moyen des grains est obtenu en effectuant la moyenne d'une trentaine de mesures. Les gros grains (1000 μ environ) sont mesurés à l'œil nu ou par autoradiographie.

Dans le cas du fluorure de césium, qui est très hygroscopique, il n'est pas possible de déterminer la dimension moyenne des cristaux avec précision, ce composé s'hydratant très rapidement à l'air.

Remarque sur l'application de la formule (IV), $L > \sqrt{4Dt}$. La valeur maximum de $\sqrt{4Dt}$ peut se calculer à partir des données expérimentales les plus défavorables suivantes : $D = 2 \cdot 10^{-8}$ cm² sec⁻¹, $t = 10$ heures (36 000 sec), soit $\sqrt{4Dt} \simeq 5 \cdot 10^{-2}$ cm ; or, on a $L = 0,5$ cm ; cette condition limite d'application est donc respectée puisque $L \simeq 10 \sqrt{4Dt}$.

b) Dépôt de l'isotope radioactif. — Le Commissariat à l'Energie Atomique a fourni les divers radioéléments utilisés dans notre étude, le tableau ci-dessous donne leurs principales caractéristiques.

Isotope	Composé fourni	Activité	Période	Rayonnement émis	Descendant
³⁶ Cl	HCl solution (5 N)	5 μ c/cm ³	4.10 ⁵ ans	β	³⁶ A stable
⁸² Br	NH ₄ Br solide	10 mc/g	35,9 h	β, γ	⁸² Kr stable
¹³¹ I	NaI solution	10 mc/cm ³	8 jours	β, γ	¹³¹ Xe stable
⁴² K	K ₂ CO ₃ solide	10 mc/g	12,4 h	β, γ	⁴² Ca stable
²² Na	NaCl solution	10 mc/cm ³	2,6 ans	β, γ	²² Ne stable
¹³⁷ Cs	CsCl solution	1 mc/cm ³	33 ans	β, γ	¹³⁷ Ba stable

Les composés en solution : NaCl, CsCl et NaI sont fournis sans entraîneur. Ces produits sont amenés sous la forme du sel à étudier, lequel est ainsi rendu radioactif, soit par l'anion, soit par le cation. La mesure de l'autodiffusion de l'ion fluorure dans le fluorure de potassium et le fluorure de césium n'a pu être réalisée par suite de l'inexistence d'un isotope du fluor de période suffisamment longue.

La plupart des auteurs effectuent le dépôt de la substance radioactive par sublimation ; cependant, nous avons préféré employer une méthode plus simple donnant des dépôts réguliers et très reproductibles. Elle consiste à préparer une suspension dans l'alcool du sel radioactif par l'un ou l'autre de ses ions en le précipitant de sa solution saturée ; s'il est trop soluble dans l'alcool (CsCl et CsF), on part d'une solution alcoolique très concentrée. Le dépôt s'effectue par évaporation rapide d'une goutte de cette suspension ou solution chaude sur la face préparée de l'échantillon à étudier, porté lui-même vers 80° C. Il se forme ainsi une mince pellicule adhérente à la surface et dont l'épaisseur très régulière n'excède pas 5 microns. La formation de ce film est presque instantanée et il a été vérifié que l'isotope radioactif ne pénétrait pas dans le solide avant le traitement de diffusion. Les autoradiographies du chapitre III montrent de plus l'homogénéité des dépôts ainsi obtenus.

Remarque sur l'application de la formule (IV), $h < \sqrt{4Dt}$. — La valeur minimum de $\sqrt{4Dt}$ peut se calculer à partir des données expérimentales les plus défavorables suivantes : $D = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $t = 200 \text{ heures (720 000 sec)}$ soit $\sqrt{4Dt} \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$; or, on a : $h = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Cette seconde condition limite est suffisamment respectée puisque $\sqrt{4Dt} \simeq 6 h$.

c) **Chauffage de l'échantillon : détermination de $T^\circ \text{ K}$ et de t .** — Le dépôt étant effectué, l'échantillon est placé dans une capsule de platine et la face radioactive est recouverte, soit par du platine, soit par une face préparée du composé étudié. L'ensemble capsule-échantillon est introduit dans un bloc métallique en nickel ou en acier inoxydable (fig. 1), puis le tout est mis dans un four maintenu à la température désirée. Le temps de diffusion varie entre 5 et 250 heures, ce qui exige un excellent réglage du four. On utilise un système de régulation à tige dilatable à contact de platine (fig. 1) ; ce contact déclenche un relais qui court-circuite une résistance additionnelle, on peut ainsi faire passer dans le four un courant dont l'intensité oscille de $\pm 0,5 \text{ A}$. La température du bloc de diffusion, qui assure lui-même un excellent volant thermique, s'est avérée stable pendant plusieurs jours dans des domaines de 300° à 800° C à $\pm 0,5^\circ \text{ C}$. Cette stabilité est nécessaire pour obtenir une bonne définition des températures de diffusion. Les températures sont évaluées avec précision à l'aide d'un couple Pt, Pt-Rh

à 13 p. 100 de Rh. Le couple thermoélectrique a été étalonné par rapport à un couple étalon, avec en supplément le point d'ébullition du soufre et le point de fusion de l'or et de l'argent. La soudure chaude du couple est placée très près de l'échantillon (fig. 1); la f. e. m. induite est mesurée avec un système potentiométrique d'opposition, chaque détermination est effectuée à $\pm 0,001$ mV, ce qui correspond à

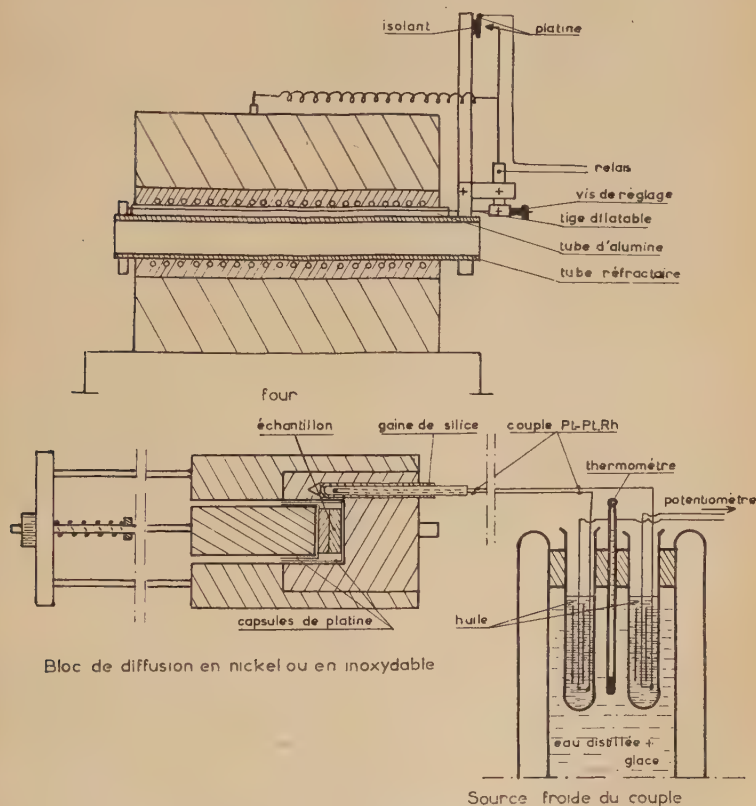


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

$\pm 0,1^\circ$ C, vers 800° C. On peut donc penser que, globalement, la température est évaluée à $\pm 1^\circ$ C, cette erreur n'étant certainement jamais atteinte; une telle précision est nécessaire pour déterminer correctement les énergies d'activation d'autodiffusion.

Pour obtenir le temps de diffusion réel t , il est indispensable de réduire de 1,30 h le temps de chauffe total, afin de tenir compte de la mise en température du système.

Le traitement thermique de diffusion étant achevé, l'échantillon est sorti du four et *les effets de bords sont éliminés* par clivage ou grattage d'une couche de 1 mm sur le pourtour. Cette dernière opération est extrêmement importante ; si on la néglige, les courbes de diffusion $\log_{10} A = f(x)^2$ ne sont plus des droites et la détermination du coefficient de diffusion n'est plus possible avec précision.

d) Découpage de l'échantillon : mesure de x . — Le découpage des échantillons est effectué à l'aide d'un microtome ; le rasoir d'acier est remplacé par l'arête coupante d'une lame de verre. La platine rigide habituelle est aussi remplacée par une platine mobile montée sur une rotule réglable à l'aide de trois vis et de trois ressorts de rappel. Les échantillons sont collés sur cette platine avec de la paraffine. Le réglage de l'échantillon parallèlement au plan de coupe s'effectue avec une lunette autocollimatrice, ou simplement par tâtonnement lorsque le découpage doit être effectué rapidement en raison de l'hygroscopicité de l'halogénure. Quoi qu'il en soit, après deux tranches de 1/300 de millimètre, le couteau doit mordre sur toute la surface de l'échantillon. La vis micrométrique du microtome a été vérifiée à l'aide d'un comparateur étalon. Une dent de la roue dentée correspond à 1/300 de millimètre. Chaque découpage donne de la poudre et plusieurs coupes sont accumulées de façon à correspondre à 1/100 ou 4/100 de millimètre suivant la profondeur de pénétration de l'ion diffusant. La poudre radioactive recueillie dans des coupelles en aluminium est pesée sur une balance au 1/10 de milligramme de manière à rapporter l'activité de chaque coupe à un poids connu de substance. Suivant les cas, la profondeur totale de découpage varie entre 6/100 et 80/100 de millimètre.

e) Mesure de l'activité : détermination de A . — La radioactivité des prélèvements successifs est mesurée à l'aide d'un compteur G. M. du type cloche à fenêtre mince. Avant la mesure, la poudre est étalée soigneusement dans le fond de la coupelle par deux gouttes d'alcool. *Les valeurs de A sont obtenues en rapportant chaque mesure à un même poids de substance*, en général 10 mg. Le temps de comptage varie avec chaque coupelle, mais on opère à nombre d'impulsions constant, en général 4 000.

Calcul du coefficient de diffusion.

La méthode expérimentale décrite permet d'obtenir la valeur de la radioactivité de l'élément diffusant dans des plans distants de x de l'interface origine. Il est ainsi possible de tracer les courbes

$\log_{10} A = f(x^2)$ et de calculer simplement les divers coefficients d'autodiffusion d'après la formule V :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{\log_{10} A_1 - \log_{10} A_2} \cdot \frac{10^{-10}}{3,31 \cdot t}$$

x_1 et x_2 étant les distances en 1/100 de millimètre séparant l'interface origine des plans où l'activité de l'élément diffusant est respectivement A_1 et A_2 ; t est le temps de diffusion en heures.

Cette relation permet entre autres de calculer les limites raisonnables d'application de la méthode.

Limite supérieure :

$x_1 = 0$, $x_2 = 100/100$ mm ; $\log A_1 = 3$, $\log A_2 = 2$; $t \approx 3$ heures.

Ces valeurs représentent une diminution d'activité d'un facteur 10, pour une profondeur de pénétration de l'ion diffusant de 1 mm ; si le temps de diffusion minimum mesurable avec précision est de l'ordre de 3 heures, on obtient : $D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Limite inférieure :

$x_1 = 0$, $x_2 = 5/100$ mm ; $\log A_1 = 4$, $\log A_2 = 1$; $t = 500$ heures.

Ces valeurs représentent une diminution d'activité d'un facteur 1 000 pour une profondeur de pénétration de l'ion diffusant de 5/100 de millimètre qui est la distance minimum permettant de définir l'allure de la courbe avec précision ; si le temps de 500 heures est la limite maximum raisonnable de durée d'une expérience, on obtient : $D \approx 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Dans nos recherches, les valeurs des coefficients d'autodiffusion trouvées s'échelonnent entre $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Afin de donner une idée générale de l'allure des courbes $\log_{10} A = f(x^2)$, on a représenté sur les figures 2 et 3 quelques diagrammes et donné les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été obtenus. On a choisi les courbes de pénétration des deux ions antagonistes à différentes températures, dans le bromure de potassium mono- et polycristallin. Sur la figure 2, les deux courbes supérieures représentent l'autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium monocristallin à deux températures différentes. A droite, figurent les résultats de l'expérience effectuée à la température la plus basse ; le cristal a été chauffé pendant 62,5 h (soit 61 heures de chauffe effective) à 477° C (soit 750° K) ; la radioactivité est encore appréciable à 10/100 de millimètre de l'interface ; le coefficient d'autodiffusion est $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Pour l'expérience de haute température, figurant à gauche, l'échantillon monocristallin a été chauffé pendant 10,8 h (soit 9,3 h de chauffe effective) à 720° C (soit 993° K) ; l'ion radioactif a pénétré bien plus

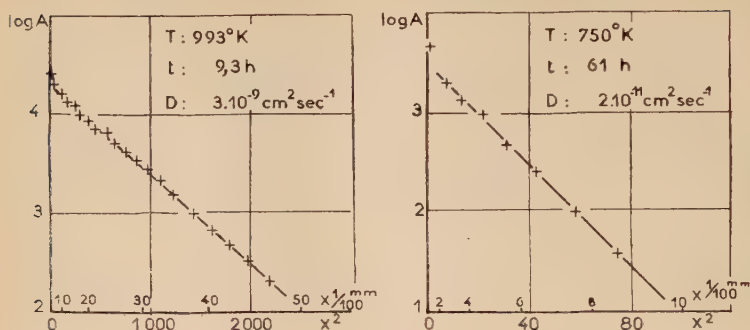
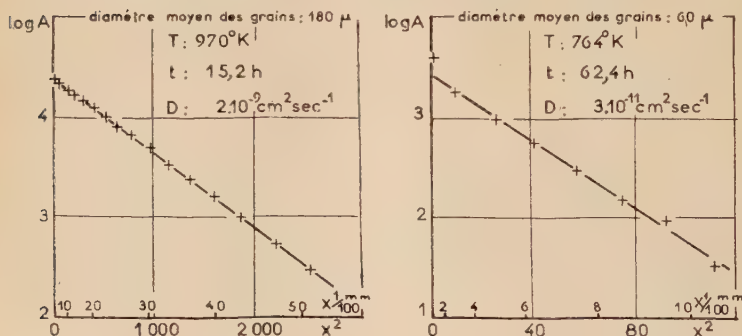
Autodiffusion de K^+ dans KBr monocristallinAutodiffusion de K^+ dans KBr polycristallin

Fig. 2. — Exemples de courbes de pénétration par autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium.

profondément et il est possible de le détecter à 50/100 de millimètre de l'interface; le coefficient d'autodiffusion est $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les deux courbes inférieures représentent l'autodiffusion de l'ion potassium dans le bromure de potassium polycristallin à deux températures différentes. A droite, figurent les résultats de l'expérience effectuée sur un agrégat polycristallin pendant 62,4 h de chauffe effective à 764° K, le coefficient d'autodiffusion est $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Pour l'essai de haute température figurant à gauche, l'échantillon est chauffé effectivement pendant 15,2 h à 970° K, le coefficient d'autodiffusion est $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Sur ces exemples, on a découpé des tranches de 1/100 de millimètre dans les expériences de basse température et de 3/100 de millimètre dans celles de haute température. La figure 3 qui représente la pénétration de l'ion bromure dans le bromure de potassium mono- et

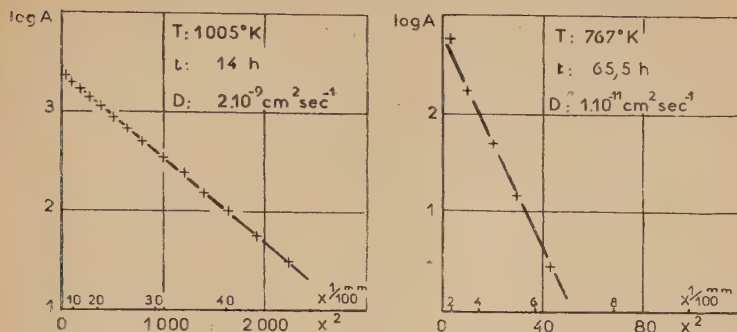
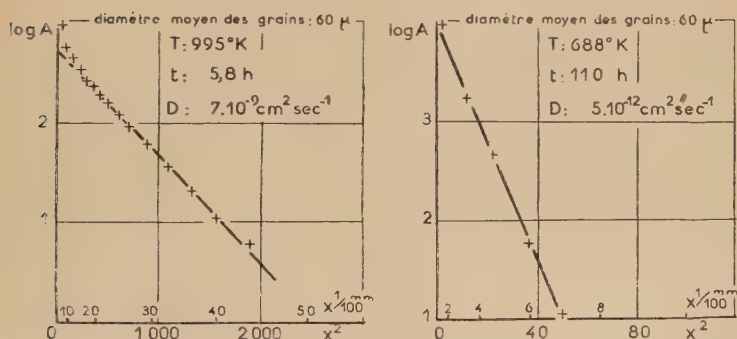
Autodiffusion de Br^- dans KBr monocristallinAutodiffusion de Br^- dans KBr polycristallin

Fig. 3. — Exemples de courbes de pénétration par autodiffusion de l'ion bromure dans le bromure de potassium.

polycristallin à différentes températures peut se décrire de la même façon. En haut, figurent deux courbes relatives à des expériences effectuées sur des cristaux uniques de bromure de potassium : à droite, le temps de diffusion est effectivement 65,5 h, la température 767° K, le coefficient d'autodiffusion $1.10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; à gauche, le cristal a été effectivement chauffé pendant 14 heures à 1005° K, le coefficient d'autodiffusion est $2.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. En bas, sont représentés deux diagrammes relatifs à des expériences effectuées sur des agrégats polycristallins : à droite, l'agrégat a été effectivement chauffé pendant 110 heures à 688° K, le coefficient d'autodiffusion est $5.10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; à gauche, la température a été de 995° K, le temps effectif de chauffage 5,8 h, le coefficient d'autodiffusion $7.10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Des courbes d'allure identique sont obtenues pour la pénétration des

deux ions antagonistes dans les autres halogénures alcalins mono- ou polycristallins étudiés, quelle que soit la température de diffusion ou la nature de l'ion diffusant. *Les courbes relatives à la diffusion dans des échantillons polycristallins sont semblables à celles obtenues pour la diffusion dans des cristaux uniques.*

Dans certains cas, on remarque une *anomalie sur les courbes de pénétration des ions dans les zones proches de l'interface* origine de diffusion, les points représentant la fonction $\log A = f(x^2)$ s'éloignent de la linéarité vers des valeurs de A anormalement grandes. Ce phénomène est particulièrement notable sur le diagramme inférieur gauche de la figure 3; il est moins important dans les autres cas et pratiquement inexistant sur le diagramme inférieur gauche de la figure 2. Si l'on examine l'ensemble des courbes obtenues pour la diffusion des deux ions antagonistes dans chaque composé étudié et dans les différentes conditions de température ou de milieu de diffusion, il semble impossible de relier cette anomalie à un facteur quelconque. Cependant, ce phénomène s'accroît dans l'ensemble, lorsque l'on passe du chlorure au bromure et à l'iode de potassium. Il peut au contraire disparaître si le dépôt radioactif est effectué non plus sur l'échantillon lui-même, mais sur la capsule de platine qui lui est opposée. Il semble, d'après ce résultat, que l'écart à la loi théorique linéaire puisse s'expliquer par une pénétration de l'ion radioactif diffusant dans le réseau avant le chauffage de l'échantillon, pénétration qui ne peut avoir lieu en effectuant le dépôt sur la capsule de platine. Cette pénétration est plus ou moins importante, selon la vitesse d'évaporation de la goutte d'alcool contenant la suspension du sel radioactif. Ce phénomène non reproductible ne peut être contrôlé que par l'allure de la courbe de pénétration obtenue. Cette pénétration avant tout traitement thermique provoque un accroissement anormal de la concentration des ions radioactifs au voisinage de la surface, ce qui se traduit sur les courbes $\log A = f(x^2)$ par l'anomalie signalée. Ces écarts augmentent en passant du chlorure à l'iode de potassium par suite de l'accroissement de la solubilité de ces composés et en conséquence par l'augmentation des possibilités de dissolutions locales lors de la préparation du dépôt. Quelques auteurs ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ ont déjà signalé des phénomènes analogues lors de l'étude de la diffusion dans d'autres composés, Birchenall ⁽¹⁶⁾, en particulier, attribue comme nous ces anomalies à une pénétration de l'ion radioactif diffusant, avant le traitement thermique de diffusion. Quoi qu'il en soit, ces écarts à la linéarité n'affectent en rien la détermination précise des coefficients de diffusion, détermination basée sur le

⁽¹⁵⁾ R. LINDNER, *Act. Chem. Scand.*, 1951, **5**, 735.

⁽¹⁶⁾ F. H. EISEN et C. E. BIRCHENALL, *Act. Met.*, 1957, **5**, 265.

calcul de la pente d'une droite définie par des points situés au-delà de la zone perturbée.

Il est possible de faire un calcul d'erreur sur l'évaluation du coefficient de diffusion à partir de la formule V ; cependant, il semble plus correct d'examiner la dispersion des valeurs expérimentales autour des courbes $\text{Log } D = f(1/T^\circ \text{ K})$, cette dispersion donnera une approximation bien meilleure, puisque basée sur des résultats expérimentaux. On reviendra donc sur les erreurs commises dans l'évaluation de D après avoir tracé ces courbes.

On ne donnera pas de tableau des valeurs des différents coefficients d'autodiffusion obtenus, les résultats étant groupés sur les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ qui permettent le calcul de l'énergie d'activation et du terme de fréquence du processus d'autodiffusion des différents ions.

Calcul de l'énergie d'activation. Résultats expérimentaux.

Les coefficients d'autodiffusion d'un ion dans un composé donné obéissent à la loi générale d'Arrhénius $D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT}$, en conséquence, $\text{Log } D$ est une fonction linéaire de $1/T^\circ \text{ K}$ et la pente de la droite représentative est proportionnelle à l'énergie d'activation du processus de diffusion. Connaissant les coefficients d'autodiffusion des différents ions en fonction de la température, il est facile de déterminer l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion pour les deux ions antagonistes dans chaque composé. Dans les figures 4 et 5, se trouvent rassemblées les courbes $\text{Log } D = f(1/T^\circ \text{ K})$, dont la pente permet le calcul de cette énergie. Sur chacun de ces sept diagrammes, qui représentent l'ensemble de nos résultats expérimentaux, on a porté en abscisse — $\text{Log } D$ et en ordonnée $1/T^\circ \text{ K}$; les échelles intérieures représentent en abscisse, les coefficients d'autodiffusion en $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et en ordonnée les températures en degrés centigrades. Dans chaque figure, la diffusion du cation est représentée par des courbes en trait pointillé et celle de l'anion par des courbes en trait plein. La méthode employée pour déterminer le diamètre moyen des grains indiqué sur les graphiques a été décrite précédemment.

On va examiner tout d'abord chacun de ces graphiques et donner la loi de variation du coefficient de diffusion des deux ions antagonistes, dans chaque halogénure étudié mono- ou polycristallin, en fonction de la température. On étudiera ensuite en détail l'ensemble de ces résultats dans le chapitre II et le chapitre III.

..

Dans la figure 4, on a représenté les diagrammes relatifs à l'auto-diffusion des deux ions antagonistes dans l'iodure, le bromure et le chlorure de potassium mono- et polycristallins. Toutes les détermina-

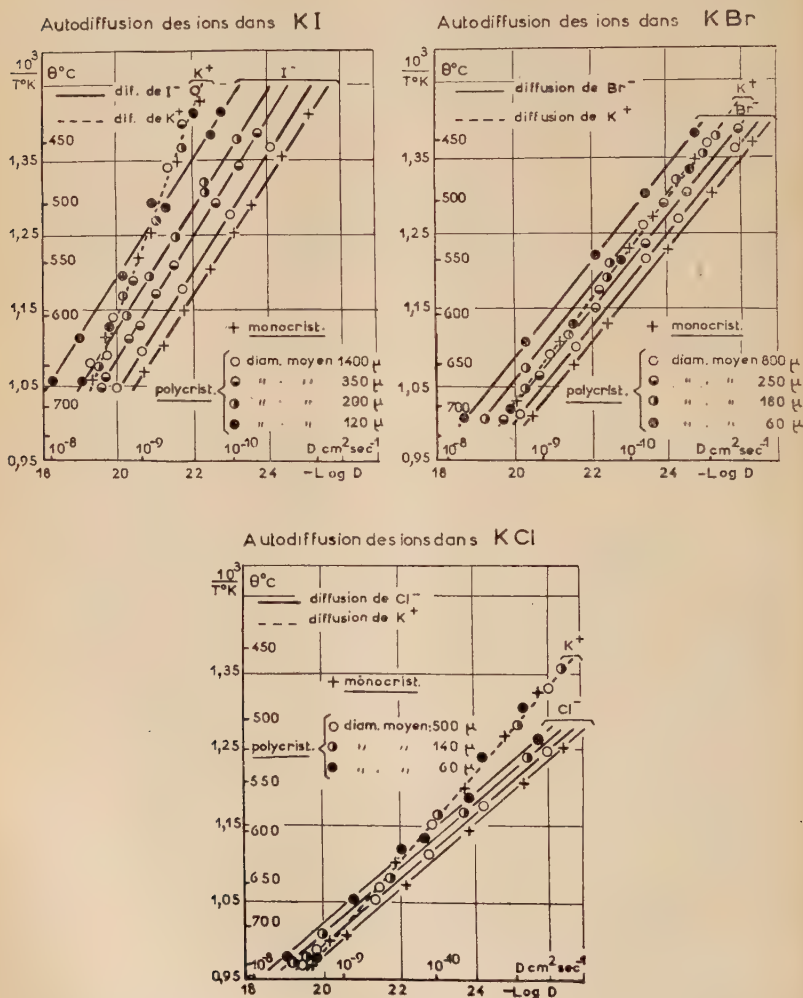


Fig. 4.

tions relatives à des échantillons monocristallins ont été faites en considérant la diffusion des ions perpendiculairement à la face de clivage (100). Le diagramme supérieur gauche représente l'autodiffusion des ions dans l'iodure de potassium ; les mesures ont été effectuées

entre 670° C et 415° C pour l'autodiffusion de l'ion potassium et entre 680° C et 440° C pour l'ion iodure. *Le diagramme de droite* représente l'autodiffusion des ions dans le bromure de potassium, les mesures ont été faites entre 730° C et 440° C pour les deux ions. *Le diagramme inférieur* représente l'autodiffusion des deux ions dans le chlorure de potassium; les mesures ont été effectuées entre 755° C et 520° C pour l'ion chlorure et 755° C et 460° C pour l'ion potassium. Sur ces trois graphiques, les fonctions $\text{Log } D = f(1/T)$ sont linéaires pour tous les ions et quel que soit le milieu de diffusion. Il est donc possible de définir parfaitement une énergie d'activation d'autodiffusion, pour chacun des deux ions dans chaque composé étudié. On constate de plus, qu'à une température donnée et pour un halogénure donné, la vitesse de diffusion du cation K^+ reste la même, que l'on opère sur des échantillons mono- ou polycristallins. Par contre, dans les mêmes conditions, la vitesse de diffusion des anions (I^- , Br^- , Cl^-) s'accroît en passant du monocristal à des agrégats constitués de grains de plus en plus petits. Cet accroissement, pour une grosseur de grains donnée, augmente nettement du chlorure au bromure et à l'iodure de potassium. Cependant, dans un même halogénure, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives à l'anion restent parallèles entre elles quelle que soit la grosseur de grains; ce fait montre que l'énergie d'activation d'autodiffusion des anions est la même, que la diffusion s'effectue en mono- ou en polycristaux. Grâce à ces courbes, on peut calculer le terme de fréquence D_0 et l'énergie d'activation Q relatifs à l'autodiffusion des deux ions dans chaque composé étudié.

Iodure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion potassium, en mono- ou en polycristaux, et dans les limites de température adoptées (670° C, 415° C), on a : $D_{\text{KI}}^{\text{K}^+} = 10^{-6} \exp \left(-\frac{14\,800}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion iodure dans des cristaux uniques entre 680° C et 440° C, on a : $D_{\text{KI}}^{\text{I}^-} = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans les échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$ reste le même; seul le coefficient D_0 augmente. Pour des grains de 120 μ , on a : $D_{\text{KI}(120\mu)}^{\text{I}^-} = 10 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{25\,700}{RT} \right)$.

Bromure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion potassium, en mono- ou polycristaux et dans les limites de températures adoptées (730° C, 440° C), on a : $D_{\text{KBr}}^{\text{K}^+} = 10^{-2} \exp \left(-\frac{29\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion *bromure* dans des cristaux uniques et entre les mêmes températures, on a : $D_{\text{KBr}}^{\text{Br}^-} = 2 \cdot 10^{-2} \exp \left(-\frac{33\,000}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme exponentiel reste le même; seul le coefficient D_0 s'accroît. Pour des grains de 60 μ , on a : $D_{\text{KBr}(60\mu)}^{\text{Br}^-} = 10 \cdot 10^{-2} \exp \left(-\frac{33\,000}{RT} \right)$.

Chlorure de potassium. — Pour l'autodiffusion de l'ion *potassium*, en mono- ou polycristaux et dans les limites de température adoptées (755° C, 460° C), on a : $D_{\text{KCl}}^{\text{K}^+} = 4 \cdot 10^{-2} \exp \left(-\frac{34\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion *chlorure*, dans des cristaux uniques et entre 755° C et 520° C, on a : $D_{\text{KCl}}^{\text{Cl}^-} = 10 \exp \left(-\frac{46\,000}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(-\frac{46\,000}{RT} \right)$ reste le même; par contre, le coefficient D_0 s'accroît légèrement. Pour des grains de 60 μ , on a :

$$D_{\text{KCl}(60\mu)}^{\text{Cl}^-} = 22 \exp \left(-\frac{46\,000}{RT} \right).$$

..

Dans la figure 5, on a représenté les diagrammes relatifs à l'autodiffusion des ions dans le chlorure de sodium mono- et polycristallin, le fluorure de potassium, le chlorure et le fluorure de césium; l'étude de la diffusion dans ces trois derniers composés a eu lieu uniquement avec des agrégats polycristallins. *Le diagramme supérieur gauche* représente l'autodiffusion des ions dans le chlorure de sodium; les déterminations ont été effectuées entre 790° C et 600° C pour l'autodiffusion de l'ion chlorure et entre 790° C et 555° C pour l'ion sodium. Les mesures relatives aux cristaux uniques ont été faites perpendiculairement au plan de clivage (100), mais aussi aux faces (110) et (111); on reviendra sur ces résultats dans le chapitre II relatif à l'étude de la diffusion dans les monocristaux. *Le diagramme supérieur droit* représente l'autodiffusion de l'ion potassium dans le fluorure de potassium polycristallin dans l'intervalle de température 840°-580° C. *Le graphique inférieur droit* représente l'autodiffusion de l'ion césium dans le fluorure de césium polycristallin entre 650° C et 480° C; du fait de la forte hygroscopicité de ce composé, la détermination du diamètre moyen des grains n'a pu être réalisée avec précision et sur le diagramme, on a indiqué simplement l'aspect très différent des échantillons employés au point de vue de la grosseur de leurs cristaux. La détermination directe

de l'autodiffusion de l'ion fluorure dans ces deux derniers halogénures n'a pu être réalisée par suite de l'inexistence d'un isotope radioactif du fluor de période suffisamment longue. Enfin, le *diagramme inférieur gauche* représente l'autodiffusion des deux ions dans le chlorure de

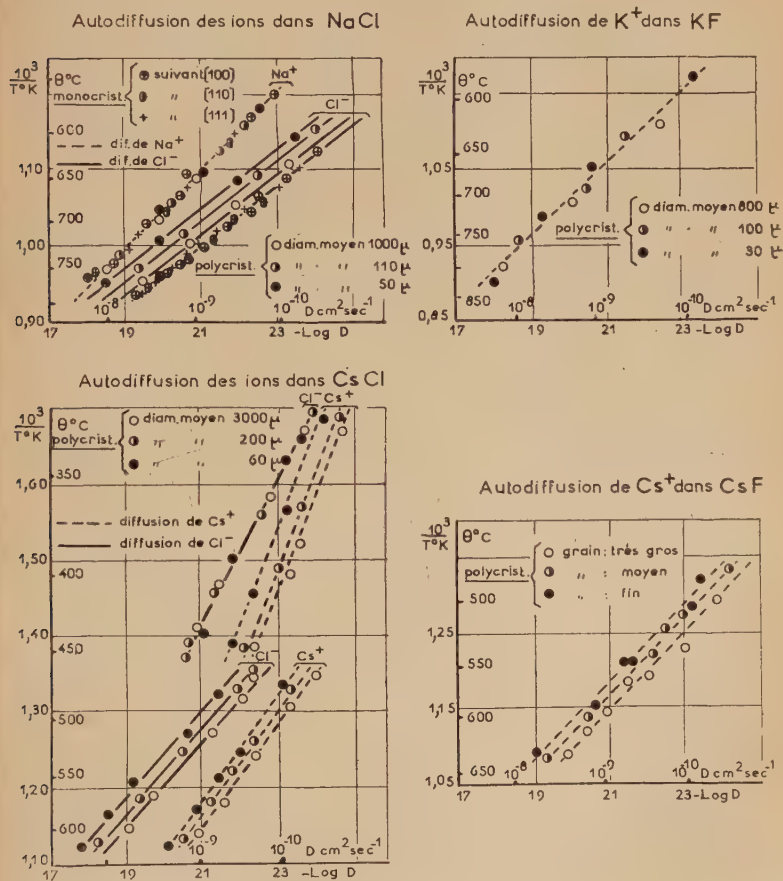


Fig. 5.

césium polycristallin. L'étude a porté sur les deux formes allotropiques de cet halogénure entre 620°C et 465°C où sa structure est du type NaCl (c. f. c.), puis entre 465°C et 310°C où elle est du type CsCl (c. c.). L'étude de la diffusion dans des monocristaux de ces trois derniers composés n'a pu être réalisée par suite de la difficulté technique de préparer au laboratoire de gros blocs monocristallins exempts de toutes

perturbations ; cependant, les déterminations effectuées sur des polycristaux constitués par de gros cristaux de 1 à 3 mm sont très proches de celles qui auraient pu être faites sur des cristaux uniques.

Sur ces quatre graphiques, les fonctions $\text{Log } D = f(1/T)$ sont encore linéaires ; il est donc possible de définir parfaitement une énergie d'activation d'autodiffusion pour chaque cas envisagé. On constate, de plus, qu'à une température donnée, *la vitesse de diffusion des cations Na^+ dans NaCl et K^+ dans KF reste la même, que l'on opère sur des échantillons mono- ou polycristallins*. Par contre, dans les mêmes conditions, *la vitesse de diffusion de l'anion Cl^- dans NaCl et dans CsCl (type NaCl) et du cation Cs^+ dans CsCl et CsF s'accroît, lorsque le diamètre moyen des grains constituant les agrégats polycristallins diminue* ; malgré cet accroissement, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives à la diffusion d'un ion dans un composé donné restent parallèles entre elles ; ce qui prouve que *les énergies d'activation d'autodiffusion sont les mêmes*. Grâce à ces courbes, on peut calculer le terme de fréquence D_0 et l'énergie d'activation Q relatifs à l'autodiffusion des ions dans chaque composé étudié.

Chlorure de sodium. — Pour l'autodiffusion de l'ion sodium, en mono- ou en polycristaux, et dans les limites de température étudiées (790°C , 555°C), on a : $D_{\text{NaCl}}^{\text{Na}^+} = 0,5 \exp \left(- \frac{37\,000}{RT} \right)$.

Pour l'autodiffusion de l'ion chlorure dans des cristaux uniques entre 790°C et 600°C , on a : $D_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}^-} = 110 \exp \left(- \frac{51\,400}{RT} \right)$.

Lors de la diffusion dans des échantillons polycristallins, le terme $\exp \left(- \frac{51\,400}{RT} \right)$ reste le même ; seul le coefficient D_0 s'accroît. Pour des grains de 50μ , on a : $D_{\text{NaCl}(50\mu)}^{\text{Cl}^-} = 330 \exp \left(- \frac{51\,400}{RT} \right)$.

Fluorure de potassium. — Bien que nous n'ayons pas réalisé d'expérience sur la diffusion de l'ion potassium dans des cristaux uniques de fluorure de potassium, il est très probable qu'à une température donnée, celle-ci soit la même dans des échantillons poly- ou monocristallins. D'ailleurs aucune variation n'a été notée en fonction de la grosseur des grains des agrégats ; on a : $D_{\text{KF}}^{\text{K}^+} = 2 \exp \left(- \frac{41\,000}{RT} \right)$.

Chlorure de césium. — Pour l'autodiffusion de l'ion césium, comme pour celle de l'ion chlorure, l'influence des surfaces intercrystallines est assez faible. Il est donc possible d'évaluer approximativement le terme de fréquence D_0 pour la diffusion de ces deux ions dans des

monocristaux de ce composé sous ses deux formes allotropiques.

Pour l'ion *césium* dans des monocristaux, on aurait :

Structure cubique à faces centrées (type NaCl), $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 10^{-1} \exp \left(-\frac{32\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée (type CsCl), $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 10^{-5} \exp \left(-\frac{16\,000}{RT} \right).$$

Lors de la diffusion dans des agrégats polycristallins, le terme exponentiel reste le même ; seul le coefficient D_0 augmente. Pour des grains de 60μ , on a :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cs}^+} = 1,4 \cdot 10^{-1} \exp \left(-\frac{32\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée, $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cs}^+} = 2 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{16\,000}{RT} \right).$$

Pour la diffusion de l'ion *chlorure* dans des monocristaux, on aurait :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 0,7 \exp \left(-\frac{36\,000}{RT} \right).$$

Structure cubique centrée, $t < 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 1,3 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{20\,000}{RT} \right).$$

Pour cette dernière structure, la vitesse de diffusion de l'ion chlorure est la même, quelle que soit la grosseur des grains de l'échantillon polycristallin dans lequel la diffusion a lieu. Par contre, pour la structure cubique à faces centrées, elle s'accroît lorsque les grains deviennent de plus en plus petits, le terme exponentiel restant le même ; seul le coefficient D_0 augmente. Pour les grains de 60μ , on a :

Structure cubique à faces centrées, $t > 465^\circ \text{ C}$:

$$D_{\text{CsCl}(60\mu)}^{\text{Cl}^-} = 1,2 \exp \left(-\frac{36\,000}{RT} \right).$$

Fluorure de césium. — Comme dans le cas du fluorure de potassium, seules des expériences sur la diffusion du cation dans des agrégats

polycristallins ont été réalisées. Cependant, l'aspect des courbes obtenues avec des échantillons composés de grains de plus en plus fins, indique une influence notable des surfaces intercrystallines sur la vitesse de diffusion de l'ion césium. Pour des échantillons constitués par de gros cristaux et dans les limites de température étudiées (650° C, 480° C), on a : $D_{\text{CsF}}^{\text{Cs}^+}(\text{gros grains}) = 3,5 \exp\left(-\frac{38\,500}{RT}\right)$.

Pour la diffusion en monocristal, le terme exponentiel resterait le même et seul le coefficient de fréquence D_0 varierait légèrement ; on aurait approximativement : $D_{\text{CsF}}^{\text{Cs}^+} = 3 \exp\left(-\frac{38\,500}{RT}\right)$.

Précision des mesures.

La dispersion des valeurs des coefficients de diffusion autour des différentes courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ contenues dans les figures 4 et 5 permet de se rendre compte de la précision de nos mesures. Dans les cas les plus défavorables, notamment pour le fluorure de potassium et le fluorure de césium, dont la manipulation est rendue difficile du fait de leur caractère hygroscopique, les valeurs de D s'écartent au maximum de 25 p. 100 des valeurs données par la courbe ; pour le chlorure de sodium, au contraire, l'écart n'est que de 10 p. 100 pour les points les plus défavorisés ; généralement, il est de l'ordre de 15 p. 100. Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes $\text{Log } D = f(1/T)$, on peut déterminer aussi la précision sur la détermination des énergies d'activation et des termes de fréquence ; ces résultats seront donnés lors de l'étude générale de la diffusion dans les monocristaux, dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II

Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins monocristallins.

Observations générales. — Après quelques observations fondamentales se rapportant à l'ensemble de nos résultats, nous examinerons successivement l'étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures de potassium (fluorure, chlorure, bromure et iodure de potassium) et l'étude de l'autodiffusion des ions dans les chlorures alcalins (chlorure de sodium, chlorure de potassium et chlorure de césium) ⁽¹⁷⁾. Dans

(17) J.-F. LAURENT et J. BENARD, *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, 3, 7.

chacune de ces séries ayant un ion commun, nous examinerons les diverses énergies d'activation obtenues en fonction des constantes des différents composés étudiés. Bien qu'aucune détermination n'ait été réalisée sur des cristaux uniques de fluorure de potassium, de fluorure et de chlorure de césium, les valeurs données dans le chapitre précédent seront prises en considération, nous discuterons, par ailleurs, de leur validité dans le chapitre III.

Les différentes valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion obtenues, ainsi que les termes de fréquence D_0 correspondants sont groupés sur un tableau. Les incertitudes indiquées dans ce tableau, correspondent à la dispersion des points expérimentaux sur les diagrammes $\text{Log } D = f(I/T)$; elles sont calculées en traçant les courbes passant par les points les plus défavorables; si les énergies d'activation sont définies en général avec une bonne précision, les termes de fréquence ne représentent que des ordres de grandeur :

Sel	$D_0 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$		Q cal/ion	
	Anion	Cation	Anion	Cation
KI. . . .	$(1,2 \pm 0,5) 10^{-8}$	$(1 \pm 0,5) 10^{-6}$	$25\ 700 \pm 700$	$14\ 800 \pm 700$
KBr. . . .	$(2 \pm 0,4) 10^{-2}$	$(1 \pm 0,3) 10^{-2}$	$33\ 000 \pm 500$	$29\ 000 \pm 1\ 000$
KCl. . . .	10 ± 5	$(4 \pm 2) 10^{-2}$	$46\ 000 \pm 700$	$34\ 000 \pm 1\ 000$
KF. . . .		$2 \pm 1,5$		$41\ 000 \pm 2\ 000$
NaCl. . . .	110 ± 40	$0,5 \pm 0,3$	$51\ 400 \pm 600$	$37\ 000 \pm 1\ 000$
CsCl (c. l. c.).	$0,7 \pm 0,6$	$(1 \pm 0,8) 10^{-1}$	$36\ 000 \pm 2\ 000$	$32\ 000 \pm 2\ 000$
CsCl (c. c.).	$(1,3 \pm 0,5) 10^{-8}$	$(1 \pm 0,5) 10^{-6}$	$20\ 000 \pm 700$	$16\ 000 \pm 1\ 000$
CsF. . . .		3 ± 2		$38\ 500 \pm 2\ 500$

Toutes les mesures d'autodiffusion effectuées sur les cristaux uniques des composés étudiés ont été faites dans une direction perpendiculaire aux faces de clivage (100). Or, nous avons vérifié (4) que la

vitesse de migration des ions dans des cristaux uniques de chlorure de sodium *est la même dans toutes les directions cristallographiques*. Le diagramme supérieur gauche de la figure 5 représente les expériences qui ont conduit à cette conclusion. On peut penser qu'il en est de même pour les autres halogénures alcalins étudiés; d'ailleurs, les mesures effectuées sur des échantillons polycristallins s'accordent parfaitement avec celles effectuées sur des cristaux uniques, notamment dans le cas de la diffusion du cation (K^+ , Na^+) où elle est identique dans les deux cas.

..

L'examen du tableau ci-dessus et des figures 4 et 5 dans lesquelles sont rassemblés tous les résultats expérimentaux, suggère, à première vue, quelques observations fondamentales :

a) *A une température donnée, et dans tous les composés étudiés, à l'exclusion du chlorure de césium, les cations diffusent plus vite que les anions*; le rapport de leur vitesse de diffusion, $D_{\text{cation}}/D_{\text{anion}}$, augmente d'autre part très vite lorsque la température diminue. Ce phénomène confirme le fait bien connu que la conductibilité électrique à basse température correspond presque exclusivement à la migration des cations. Cependant, pour des *températures relativement voisines du point de fusion*, la vitesse de diffusion de l'anion n'est nullement négligeable vis-à-vis de celle du cation. En effet, dans les composés dans lesquels nous avons étudié l'autodiffusion des deux ions, on peut repérer sur les diagrammes $\text{Log } D = f(1/T)$ les températures T_M au-dessous desquelles la vitesse de diffusion de l'anion est 10 fois plus petite que celle du cation, on trouve les résultats suivants :

Halogénure. .	KI	KBr	KCl	NaCl
T_M	500° C	?	470° C	650° C
T_f	693° C	748° C	768° C	803° C
T_f : Température de fusion.				

Dans le cas du bromure de potassium, les coefficients de diffusion restent très voisins l'un de l'autre et à la limite de notre diagramme à 420° C, la vitesse de diffusion du cation est seulement 3,5 fois plus grande que celle de l'anion. Il semble donc que toute interprétation

des mesures de conductivité ionique dans ces zones étendues de température doit tenir compte non seulement de la diffusion des cations, comme il est généralement admis ⁽²⁾ ⁽¹⁸⁾, mais aussi de celle des anions. Il est à noter cependant que, dans le cas du chlorure de sodium sur lequel ont été faites la plupart des études en vue de comparer la conductibilité ionique et l'autodiffusion des cations ⁽²⁾ ⁽³⁾, la diffusion de l'anion devient rapidement très petite vis-à-vis de celle du cation.

De plus, en extrapolant les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ au point de fusion T_f de chaque composé, on trouve des coefficients de diffusion très semblables pour les deux ions :

Sel	$D_{X-}^{T_f} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$D_{X+}^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
KCl	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
KBr	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$
KI	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$
NaCl	$5 \cdot 10^{-9}$	$13 \cdot 10^{-9}$
NaBr	$4,5 \cdot 10^{-9} \text{ }^{(10)}$	$15 \cdot 10^{-9} \text{ }^{(2)}$

D'après les chiffres précédents, dans les halogénures alcalins qui sont des composés purement ioniques, les coefficients d'autodiffusion des deux ions, à des températures proches du point de fusion sont du même ordre de grandeur. Il ne semble pas que cette propriété puisse s'étendre aux halogénures dans lesquels le mode de liaison n'est pas purement ionique. Ainsi, dans le cas des halogénures d'argent, à des températures proches du point de fusion, la vitesse de diffusion du cation est supérieure à celle des différents anions d'un facteur de l'ordre de 10^3 .

Sel	$D_{X-}^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	$D_{X+}^{T_f} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
AgCl ⁽¹⁹⁾	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-6}$
AgBr ⁽²⁰⁾	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-6}$

b) Dans tous les composés étudiés et dans le domaine de température exploré, l'énergie d'activation Q et le terme de fréquence Do

⁽¹⁸⁾ C. TUBANDT, Z. Elektrochem. 1924, 31, 84; Handbuch der Experimental physik, 1926, Part. I, Leipzig Akd. Verlag.

⁽¹⁹⁾ W. D. COMPTON et R. J. MAURER, J. Phys. Chem. Solids, 1956, 1, 191.

⁽²⁰⁾ A. N. MURIN, Conférence Internationale sur les Radioisotopes dans la Recherche Scientifique, Paris, 1957 (sous presse).

du processus d'autodiffusion des anions sont toujours supérieurs à ceux des cations.

c) Dans tous les composés étudiés, dans le domaine de température exploré, et pour tous les ions, les courbes $\text{Log } D = f(I/T)$ sont des droites et ne présentent pas de cassure comme le montrent certains auteurs ⁽²⁾ ⁽⁵⁾ et le laissent présumer les courbes de conductibilité ⁽²¹⁾. Ceci est dû au domaine de température que l'on a exploré; la cassure sur les courbes de diffusion $\text{Log } D = f(I/T)$ apparaît à des températures inférieures aux températures étudiées.

..

Dans cette étude, on supposera que la migration d'un ion d'une position normale du réseau à une position équivalente s'effectue comme il est généralement admis dans le cas des halogénures alcalins ⁽²²⁾ par un mécanisme utilisant les défauts de Schottky ⁽²³⁾.

La discussion des résultats se fera en considérant d'une part les halogénures de potassium et d'autre part les chlorures alcalins.

Série des halogénures de potassium. — Cette étude a porté, comme il a été dit plus haut, sur le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium. Nous nous sommes proposé, en premier lieu, de comparer dans cette série les énergies d'activation d'autodiffusion Q , d'une part, du cation commun K^+ et, d'autre part, des différents anions ⁽²⁴⁾.

Lorsqu'un ion se déplace dans le réseau, d'une position normale à la position lacunaire la plus proche, il doit franchir une barrière de potentiel; ce franchissement suppose la rupture au moins partielle des liaisons qu'il échangeait avec ses voisins dans sa position initiale. Si l'on admet que ces liaisons sont purement électrostatiques, leur énergie doit être en première approximation proportionnelle à l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité de deux ions antagonistes contigus. Il semblait donc *a priori* intéressant d'étudier dans la série des sels de potassium la variation de Q en fonction de $1/d$, pour les différents ions. A cet effet, on a représenté sur le *diagramme supérieur (a) de la figure 6* les variations des énergies d'activation de diffusion Q des différents ions en fonction de l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité des deux ions antagonistes; les valeurs de d relatives à chaque halogénure sont calculées en additionnant les rayons ioniques des ions constituants.

⁽²¹⁾ W. LEHFELDT, Z. Phys., 1933, **85**, 717.

⁽²²⁾ N. F. MOTT et R. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, Univ. Press, 1940.

⁽²³⁾ W. SCHOTTKY, Z. Phys. Chem., 1935, **29 B**, 335.

⁽²⁴⁾ J.-F. LAURENT et J. BENARD, Bull. Soc. Chim., 1957, **4**, 457.

La courbe 2 en trait pointillé de ce diagramme se rapporte à la variation de l'énergie d'activation Q^+ du cation K^+ commun, la courbe 1 en trait plein à celle Q^- des différents anions, I^- , Br^- , Cl^- , F^- . On

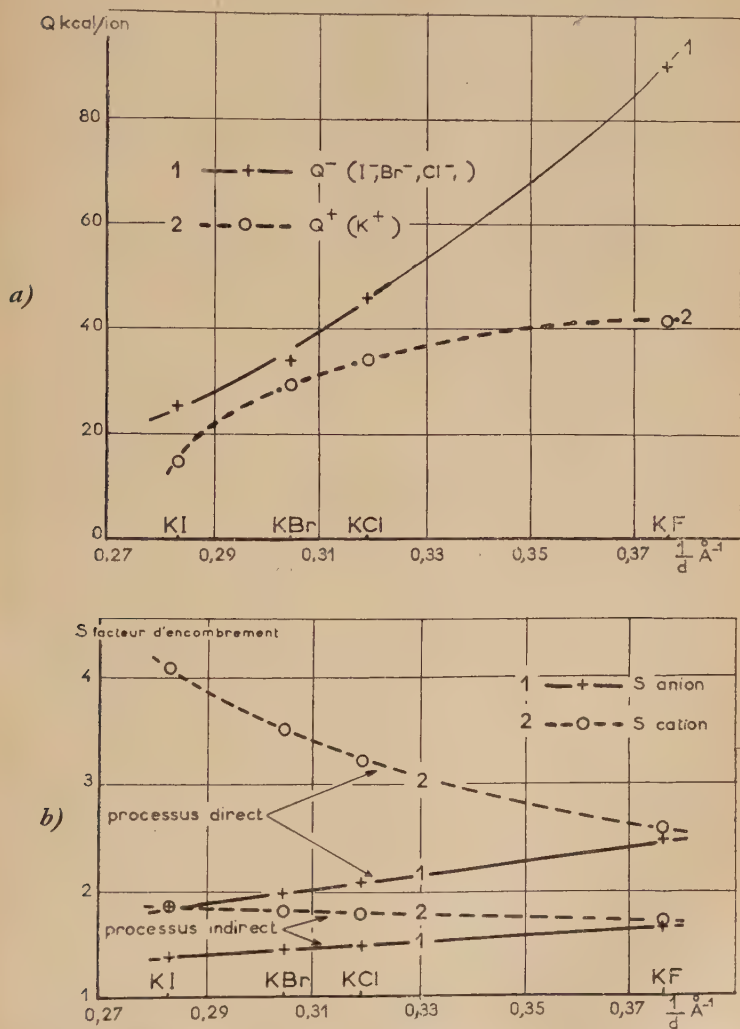


Fig. 6. — Diagramme a) : Variation de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés. — Diagramme b) : Variation du facteur d'encombrement des ions pour les mécanismes de diffusion direct et indirect en fonction de l'inverse de la distance interionique des différents composés.

notera que la valeur $Q_{KF}^{\text{F}^-} = 90\,000 \pm 10\,000$ cal/ion, figurant sur cette courbe, a été obtenue par extrapolation ; la mesure directe de la diffusion de l'ion fluorure n'étant pas réalisable par la méthode des traceurs radioactifs. Bien que cette extrapolation entraîne une incertitude appréciable pour la valeur annoncée, on montrera, par la suite, que cette dernière s'intègre bien dans l'ensemble de nos résultats. Les courbes ainsi obtenues indiquent que *les énergies d'activation du processus de diffusion du cation et des anions diminuent, dans cette série, lorsque le rayon de l'anion s'accroît*. Cette variation correspond donc bien à un relâchement des forces de liaison à mesure que le volume de l'ion négatif augmente. De plus, elle est en bon accord avec le sens de la variation des termes de fréquence D_0 qui diminuent aussi très rapidement lorsque le rayon de l'anion s'accroît (voir tableau récapitulatif page 735).

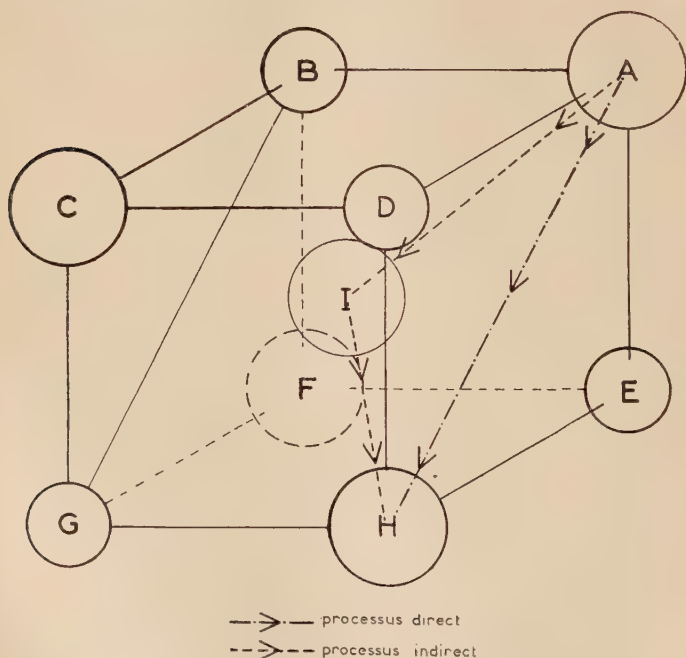


Fig. 7. — Représentation simplifiée du réseau cristallin montrant les deux mécanismes principaux de diffusion des ions.

Les courbes 1 et 2 de la figure 6a ne sont pas des droites et présentent des courbures opposées. Il est possible d'expliquer l'allure de ces courbes en considérant l'encombrement de l'espace réticulaire qui se conjugue à l'action des forces de liaison pour entraver le déplacement

des ions. Pour passer d'une position d'équilibre à la position d'équilibre contiguë supposée libre, l'ion diffusant doit s'élever transitoirement à un état d'énergie qui correspond au maximum de la barrière de potentiel qu'il doit franchir. En simplifiant à l'extrême, on peut penser que cet accroissement d'énergie résulte du développement des forces de répulsion lors du passage de l'ion à travers son entourage d'ions antagonistes. Ces forces dépendent à la fois de la dimension de l'ion migrateur et de l'espace dont celui-ci disposerait pour effectuer son déplacement élémentaire en l'absence de toute déformation. Elles peuvent être représentées par une expression de la forme $S = \frac{r_1}{\Sigma}$, dans

laquelle r_1 est le rayon ionique de l'ion diffusant et Σ une fonction simple de la géométrie du réseau ; *S sera appelé facteur d'encombrement et ses forces supplémentaires seront d'autant plus faibles que S sera plus petit.* Dans les systèmes étudiés un ion occupant initialement une position A (fig. 7) peut aller occuper une position vacante et équivalente H du réseau par deux voies principales ; il peut d'une part, se rendre directement de A en H, ce qui l'oblige à passer entre les deux ions antagonistes D et E (*mécanisme direct*) ; il peut d'autre part, emprunter un chemin détourné en occupant intermédiairement la position interstitielle I, ce qui l'oblige cette fois à passer successivement entre les ions antagonistes D, B, E et D, G, E (*mécanisme indirect*). Dans chaque cas, le facteur d'encombrement S a été

calculé : pour le mécanisme indirect : $\Sigma = \frac{d\sqrt{6}}{3} - r_2$; pour le méca-

nisme direct, on a : $\Sigma = \frac{d\sqrt{2}}{2} - r_2$, r_2 étant le rayon ionique de l'ion

antagoniste à l'ion diffusant. Dans tous les cas, le processus direct est caractérisé par un facteur d'encombrement supérieur au processus

indirect puisque $\frac{d\sqrt{2}}{2} - r_2 > \frac{d\sqrt{6}}{3} - r_2$. On a indiqué sur le tableau

ci-après les valeurs de S calculées pour chacun des deux mécanismes :

Sel	S anion diffusant		S cation diffusant	
	Processus direct	Processus indirect	Processus direct	Processus indirect
KF	2,43	1,60	2,51	1,62
KCl	2,04	1,46	3,25	1,75
KBr	1,95	1,43	3,50	1,80
KI	1,86	1,39	4,05	1,85

Dans le *diagramme b de la figure 6*, on a porté les différentes valeurs de S ainsi calculées pour les deux mécanismes de diffusion en fonction de $1/d$. Les courbes 2 en trait pointillé correspondent à la diffusion du cation et les courbes 1 en trait plein à celle des anions. Ces courbes montrent que, lorsque l'on passe de l'iodure au fluorure de potassium, le facteur d'encombrement diminue pour la diffusion du cation et augmente pour celle de l'anion et ceci, quel que soit le mécanisme envisagé.

Les remarques précédentes permettent d'expliquer l'allure des courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$ représentées sur la figure 6a. En effet, on peut penser, en simplifiant à l'extrême, que la barrière de potentiel que doit franchir un ion pour se déplacer, pourrait s'exprimer par la somme de deux variables concomitantes; d'une part un terme représentant la rupture au moins partielle des liaisons de l'ion qui va diffuser avec ses voisins, donc un terme approximativement proportionnel aux énergies de Coulomb, c'est-à-dire à $1/d$; d'autre part, un second terme représentant les entraves du réseau, terme nullement proportionnel à $1/d$. Dans le cas de l'autodiffusion du cation commun K^+ , le terme relatif à la rupture des liaisons s'accroît linéairement en fonction de $1/d$ en passant de l'iodure au fluorure de potassium; par contre, le terme relatif à l'encombrement du réseau diminue et diminue non linéairement en fonction de $1/d$. En conséquence, la représentation de Q^+ , approximativement somme de deux expressions l'une augmentant et l'autre diminuant en fonction de $1/d$ ne sera pas une droite et s'en écartera vers des valeurs de Q^+ plus faibles que celles auxquelles on aurait pu s'attendre. Ce raisonnement est pleinement justifié par nos expériences (figure 6a, courbe 2). Dans le cas de l'autodiffusion des différents anions, le terme relatif à la rupture des liaisons, aussi bien que le terme relatif à l'encombrement du réseau s'accroissent en fonction de $1/d$ en passant de l'iodure au fluorure de potassium, aussi la représentation de Q^- approximativement somme de deux expressions croissantes l'une linéairement et l'autre non linéairement en fonction de $1/d$, ne sera pas une droite et s'en écartera vers des valeurs de Q^- plus élevées que celles auxquelles on aurait pu s'attendre. Ce raisonnement se trouve lui aussi justifié par la courbe 1 de la figure 6a. *La notion d'encombrement permet donc d'expliquer d'une manière très satisfaisante l'allure des courbes représentant Q^+ et Q^- en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque composé étudié.* Cependant, il faut remarquer que cette notion ne peut s'appliquer qu'à la comparaison du déplacement d'ions de même polarité. *La seule considération des rayons ioniques ne permet pas, en effet, d'expliquer la grande différence de mobilité des ions négatifs et des ions positifs.* On peut donc penser que dans le mécanisme de leur diffusion, interviennent, en dehors de la dimension et de la polarisabilité, des facteurs plus spécifiquement liés à la différence de polarité.

RELATIONS ENTRE L'AUTODIFFUSION ET LA DÉFORMATION PLASTIQUE. — Il est possible de relier les énergies d'activation des processus d'autodiffusion des ions aux énergies à mettre en jeu pour provoquer la déformation plastique du réseau. Les échantillons polycristallins des différents composés étudiés, que l'on utilise pour nos mesures, sont obtenus par frittage. Cette opération se divise en deux parties : premièrement, obtention de pastille par compression de la poudre et deuxièmement frittage proprement dit, c'est-à-dire chauffage de cette pastille. La compacité de l'échantillon finalement obtenu dépend surtout de la compa-

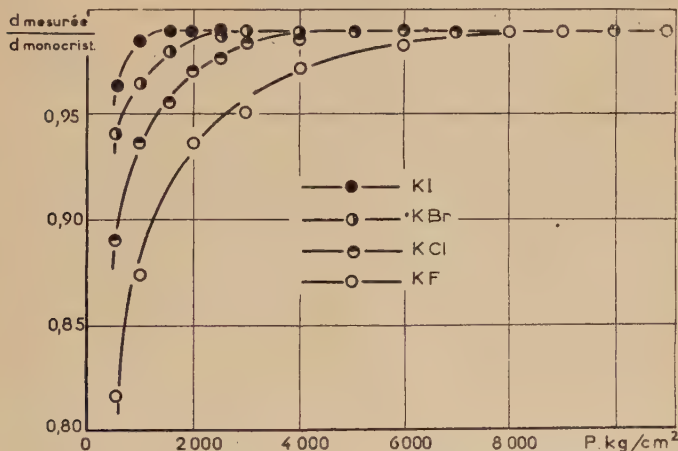


Fig. 8. — Variation du rapport d_1/d_2 en fonction de la pression de compression des poudres des différents halogénures (d_1 : densité apparente de la pastille comprimée ; d_2 : densité du monocristal).

cité de la pastille simplement comprimée ; c'est pourquoi, nous avons étudié la variation de la densité apparente de ces pastilles en fonction de la pression de compression. La figure 8 représente les variations du rapport de la densité mesurée de la pastille comprimée à la densité du monocristal du même halogénure en fonction de la pression de compression P exprimée en kg/cm^2 . Les mesures de densité sont effectuées, soit simplement en pesant et en déterminant les dimensions de la pastille avec un micromètre au $1/100$ de millimètre, soit par pycnométrie ou par poussée hydrostatique pour les pastilles déjà très compactes. L'examen de la figure 8 montre qu'au-delà d'une certaine pression minimum (P_{\min}), le rapport des densités se stabilise aux environs de 0,990-0,995. Il faut noter cependant qu'en opérant avec des pastilles plus minces de l'ordre de 1 mm d'épaisseur au lieu de 5 mm, ce rapport peut atteindre l'unité. La pression P_{\min} qu'il faut exercer sur un

agrégat polycristallin pour atteindre le rapport le plus élevé de la densité mesurée à la densité du monocristal, représente l'effort minimum à fournir, pour que les espaces vides existant entre les grains se trouvent totalement comblés à la faveur du glissement plastique des plans réticulaires. Cette pression P_{\min} atteint les valeurs suivantes pour chaque halogénure :

Halogénure	KI	KBr	KCl	KF
P_{\min} kg/cm ²	1 300	2 700	4 300	8 000

Il semble que ces valeurs très différentes les unes des autres peuvent être reliées aux caractéristiques des processus d'autodiffusion. Le glissement des plans réticulaires les uns par rapport aux autres s'effectue par des déplacements de dislocations qui mettent en jeu un mouvement simultané et coopératif des deux ions antagonistes. On peut penser que ce déplacement s'effectue par un mécanisme analogue à celui de l'autodiffusion des ions, les dislocations avançant par suite d'un saut coopératif des deux ions antagonistes. En conséquence, il doit exister une relation simple entre l'énergie nécessaire à ce déplacement simultané et la pression minimum qui permet par un mouvement de ces dislocations de boucher tous les espaces vides existant entre les grains. L'énergie correspondante au déplacement coopératif de deux ions antagonistes est égale à la somme des énergies relatives au déplacement individuel de chaque ion ; elle prend pour chaque composé les valeurs suivantes :

Halogénure	KI	KBr	KCl	KF
$Q^+ + Q^-$ kcal/ion.	40,5	62	80	131

Sur la figure 9 on a représenté les variations de P_{\min} en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$. L'examen de cette figure montre qu'effectivement les valeurs de P_{\min} sont proportionnelles à celles de $Q^+ + Q^-$. On peut remarquer en particulier que la valeur de $Q^+ + Q^-$ relative au fluorure de potassium prise égale à 131 kcal/ion et dont l'un des composants (Q^-) a été déterminé par extrapolation s'intègre bien dans ces résultats.

Il est d'autre part intéressant de relier P_{\min} aux énergies de liaison coulombiennes exprimées en fonction de $1/d$. Nous avons représenté

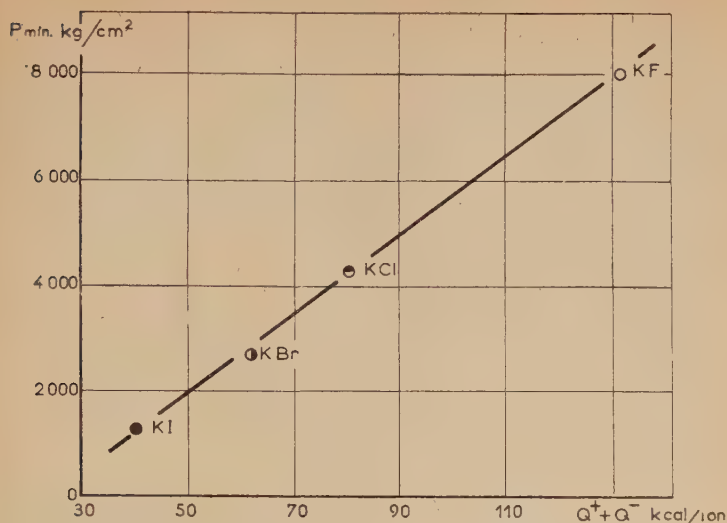


Fig. 9. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions de chaque sel en fonction de la pression P_{\min} .

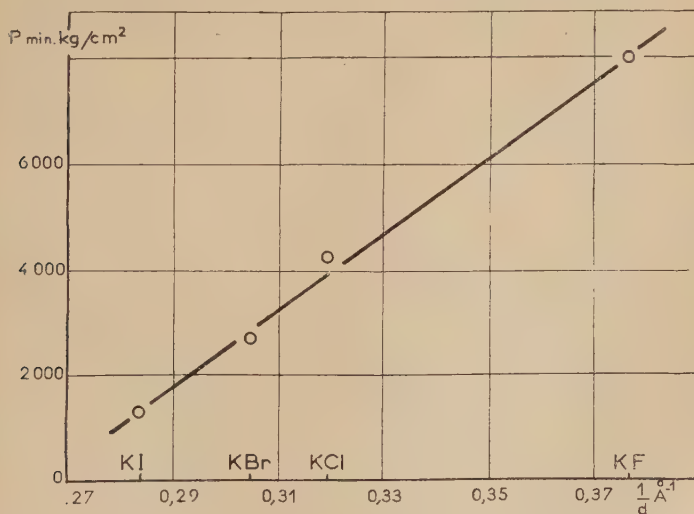


Fig. 10. — Variation de la pression P_{\min} en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés.

sur la figure 10 les variations de P_{\min} en fonction de $1/d$. L'examen de la courbe montre que cette fonction est linéaire, ce qui se justifie, si l'on admet que P_{\min} représente l'effort minimum nécessaire pour rompre les

liaisons qui s'opposent au glissement des plans réticulaires les uns par rapport aux autres.

RELATION ENTRE LA SOMME $Q^+ + Q^-$ ET L'ÉNERGIE DE LIAISON, L'ÉNERGIE RÉTICULAIRE, LE POINT DE FUSION. — L'étude précédente a montré que P_{\min} est une fonction linéaire de $1/d$ et de la somme $Q^+ + Q^-$; il en résulte que la somme $Q^+ + Q^-$ est aussi une fonction linéaire de $1/d$; ce que confirme la figure 11 dans laquelle se trouve représentée la

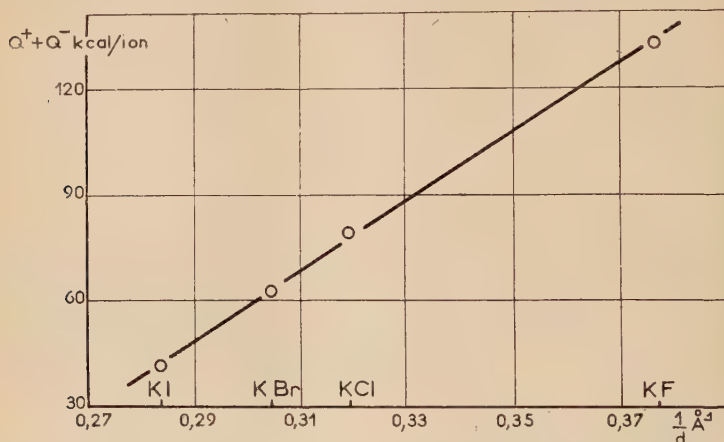


Fig. 11. — Variation de la somme des énergies d'autodiffusion des ions dans chaque halogénure ($Q^+ + Q^-$) en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés.

variation de $Q^+ + Q^-$ en fonction de $1/d$. On peut se demander pourquoi la somme $Q^+ + Q^-$ est une fonction linéaire de $1/d$ alors que Q^+ et Q^- pris séparément ne sont pas proportionnels à $1/d$ (voir courbes 1 et 2 du diagramme 6a). Cette particularité n'est cependant pas surprenante, si l'on tient compte du fait que les écarts à la linéarité des courbes 1 et 2 proviennent de l'intervention d'un facteur d'encombrement S , qui entraîne des corrections de sens opposé pour les anions et pour les cations. Ceci apparaît dans les valeurs de la somme $S^+ + S^-$ qui sont indiquées dans le tableau suivant; la constance de cette somme est particulièrement bonne pour le processus indirect.

Halogénure.	KI	KBr	KCl	KF
Processus direct $S^+ + S^-$. .	4,94	5,29	5,45	5,91
Processus indirect $S^+ + S^-$. .	3,22	3,21	3,23	3,24

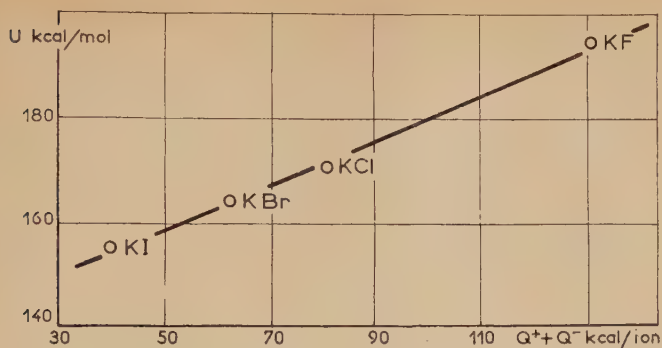


Fig. 12. — Variation de la somme ($Q^+ + Q^-$) en fonction de l'énergie réticulaire des différents composés.

Nous avons également représenté sur une courbe la variation de l'énergie réticulaire des halogénures de potassium en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 12). Les valeurs des énergies réticulaires relatives à chaque composé sont celles calculées par D. F. C. Morris à partir des données expérimentales, par le cycle de Born-Haber ⁽²⁵⁾, elles sont d'ailleurs peu différentes des énergies calculées théoriquement par Huggins ⁽²⁶⁾.

Halogénure.	KI	KBr	KCl	KF
U kcal/mol d'après D. F. C. Morris ⁽²⁵⁾	156	165	171	195

L'examen de la figure 12 montre que les énergies réticulaires sont une fonction linéaire de $Q^+ + Q^-$. Ce résultat n'est pas essentiellement différent du précédent, étant donné que, dans l'évaluation des énergies réticulaires des halogénures alcalins, la contribution de l'énergie de Coulomb est prépondérante.

Enfin, nous avons tracé sur un diagramme la variation de la température de fusion de chaque composé en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 13). L'examen de la figure montre que cette variation est elle aussi linéaire. Ce résultat n'est pas surprenant, si l'on songe que la fusion

⁽²⁵⁾ D. F. C. MORRIS, *Act. Cryst.*, 1956, 9, 197.

⁽²⁶⁾ M. L. HUGGINS, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 143.

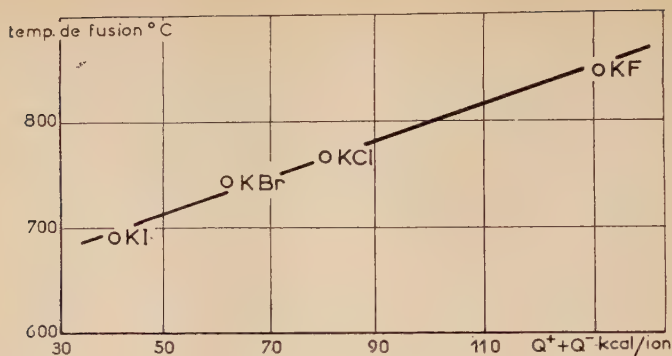


Fig. 13. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions des différents halogénures en fonction de leur température de fusion.

d'un sel comporte, à l'origine, la rupture *simultanée* des liaisons existant entre les différents ions constituant l'édifice cristallin.

On remarque que la valeur de $Q_{KF}^{F-} = 90\,000$ cal/ion déterminée par extrapolation de la courbe 2 de la figure 6a s'intègre parfaitement dans l'ensemble des résultats expérimentaux et de leur interprétation.

Série des chlorures alcalins. — L'étude a porté sur le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium. Par suite de l'existence du point de transformation du chlorure de césium vers 465° C deux séries de valeurs ont été obtenues pour ce sel, l'une se rapportant à la variété cubique centrée de basse température et l'autre à la variété cubique à faces centrées à haute température. Seules les valeurs relatives à cette dernière variété, dont la structure est identique à celle des autres chlorures étudiés ici, seront prises en considération pour l'étude de cette série. Les valeurs relatives à la variété de basse température et l'étude au voisinage du point de transformation seront examinées à la fin de ce chapitre.

L'exposé sera identique à celui envisagé au paragraphe précédent. Nous comparerons en premier lieu les énergies d'activation d'autodiffusion Q , d'une part, pour l'anion commun Cl^- et, d'autre part, pour les différents cations (Na^+ , K^+ , Cs^+), en étudiant les variations de Q^+ et de Q^- en fonction des énergies de Coulomb. A cet effet, nous avons représenté, sur le *diagramme supérieur a de la figure 14*, les variations des énergies d'activation d'autodiffusion Q des différents ions en fonction de l'inverse de la distance d qui sépare les centres de gravité

des deux ions antagonistes. La courbe 1 (en trait plein) de ce diagramme se rapporte à la variation de l'énergie d'activation Q^- de l'anion commun Cl^- , la courbe 2 (en trait pointillé) à celle Q^+ des différents

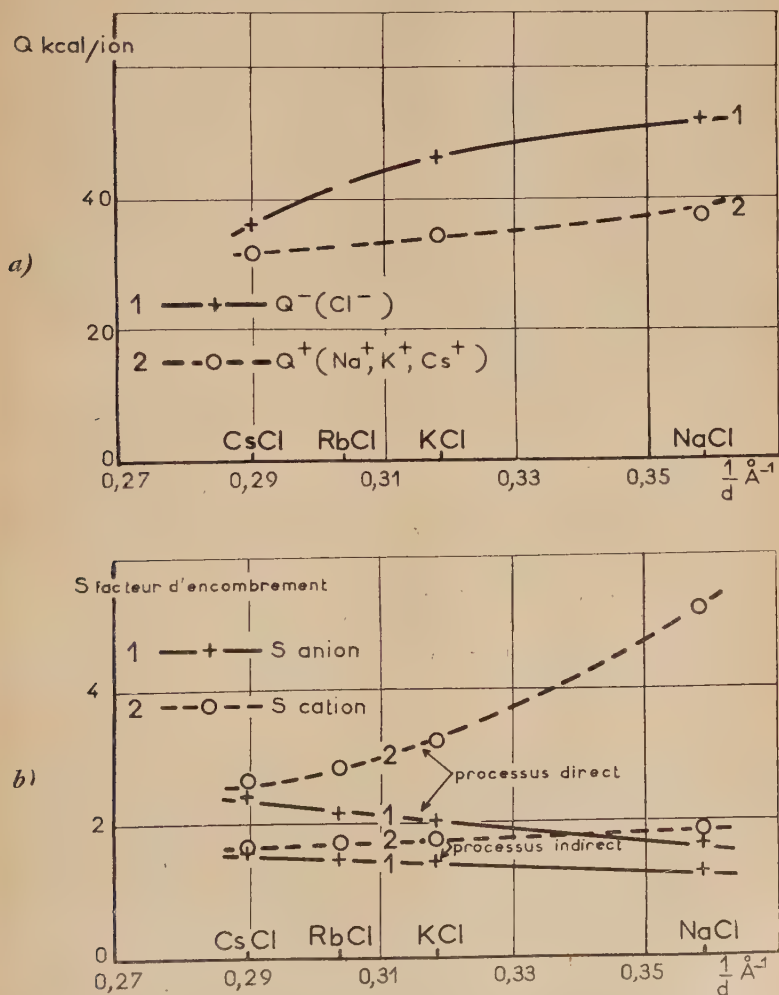


Fig. 14. — Diagramme a : Variation de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions en fonction des énergies de Coulomb relatives à chaque couple d'ions des différents composés. — Diagramme b : Variation du facteur d'encombrement des ions pour les mécanismes de diffusion direct et indirect en fonction de l'inverse de la distance interionique des différents composés.

cations (Na^+ , K^+ , Cs^+). On remarque de suite que par interpolation de ces courbes, on peut évaluer avec précision les énergies d'activation relatives au chlorure de rubidium, dont l'étude n'a pu être entreprise par suite de la difficulté de se procurer ce composé pur. On obtient : $Q_{\text{RbCl}}^{\text{Cl}^-} = 42\,000 \pm 1\,000 \text{ cal/ion}$; $Q_{\text{RbCl}}^{\text{Rb}^+} = 33\,000 \pm 1\,000 \text{ cal/ion}$.

Les courbes ainsi obtenues indiquent que *les énergies d'activation du processus d'autodiffusion des ions diminuent lorsque le rayon ionique du cation s'accroît*, le rayon ionique de l'anion commun Cl^- restant évidemment constant. Cet effet est absolument identique à celui signalé au paragraphe précédent et peut se justifier par un raisonnement analogue.

Ici encore, les courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$ ne sont pas des droites et présentent des courbures opposées. L'explication de ce phénomène est identique à celle déjà envisagée dans la série des halogénures de potassium. Les facteurs d'encombrement S correspondant aux deux mécanismes de diffusion ont été calculés suivant les indications données plus haut et sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Sel	S anion diffusant		S cation diffusant	
	Processus direct	Processus indirect	Processus direct	Processus indirect
NaCl	1,74	1,34	5,27	1,94
KCl	2,03	1,46	3,24	1,75
RbCl	2,13	1,50	2,85	1,68
CsCl	2,42	1,54	2,68	1,62

Les valeurs différentes de S pour les deux mécanismes de diffusion envisagés sont portées dans le diagramme 14b en fonction de $1/d$. Les courbes 2 (trait pointillé) correspondent à la diffusion des cations et les courbes 1 (en trait plein) à celle de l'anion. Ces courbes montrent que, quel que soit le mécanisme envisagé, le facteur d'encombrement diminue pour la diffusion de l'anion et augmente pour celle des cations lorsque l'on passe du chlorure de césium au chlorure de sodium. A partir de ces résultats, l'allure des courbes 1 et 2 de la figure 14a est facile à expliquer. Si les énergies de liaison étaient les mêmes dans le chlorure de sodium et dans le chlorure de césium, l'ion chlorure devrait se déplacer plus facilement dans l'halogénure de sodium que dans celui de césium puisque, d'après les courbes 1 de la figure 14b, $S_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} > S_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}^-}$, ce qui entraîne une diminution relative de l'énergie d'activation. La courbe $Q^- = f(1/d)$ doit donc s'aplatir pour les valeurs élevées de $1/d$,

ce qui est effectivement observé (courbe 1, fig. 14a). De même, l'intervention du facteur d'encombrement a pour effet d'apporter une entrave supplémentaire à la diffusion de l'ion sodium dans le chlorure de sodium par rapport à celle de l'ion césium dans le chlorure de césium, puisque $S_{\text{NaCl}}^{\text{Na}^+} > S_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+}$; ceci entraîne donc une augmentation relative de l'énergie d'activation et justifie l'allure légèrement relevée de la courbe 2 de la figure 14a. La notion d'encombrement permet donc, ici encore, d'expliquer d'une façon satisfaisante l'allure des courbes $Q^+ = f(1/d)$ et $Q^- = f(1/d)$.

Ces résultats apportent, en outre, une confirmation du mécanisme de diffusion par la voie indirecte. En effet, l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 14a montre que celles-ci s'écartent en fait assez peu de la linéarité, ce qui doit correspondre à des facteurs d'encombrement relativement voisins pour les différents sels de la série.

Dans cette série de composés, il n'a pas été possible d'étudier la plasticité par compression, le chlorure de rubidium changeant de struc-

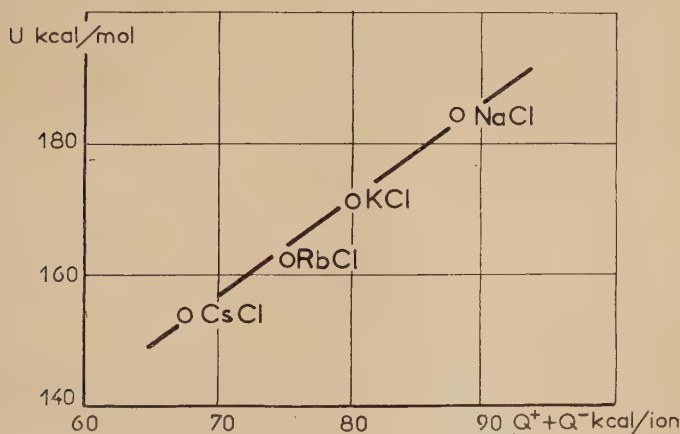


Fig. 15. — Variation de la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions dans chaque halogénure ($Q^+ + Q^-$) en fonction de l'énergie réticulaire des différents composés.

ture sous forte pression et le chlorure de césium existant sous une forme cristalline différente à basse température. Par contre, on peut constater qu'ici encore, l'énergie réticulaire des différents composés envisagés varie linéairement avec la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 15). On a utilisé les valeurs des énergies réticulaires calculées par D. F. C. Morris⁽²⁵⁾ :

Halogénure . . .	NaCl	KCl	RbCl	CsCl c. f. c.
U kcal/mol . . .	185	171	162	155
$Q^+ + Q^-$ kcal/ion .	88,4	80	75	68

De même la température de fusion des différents composés de cette série varie linéairement en fonction de la somme $Q^+ + Q^-$ (fig. 16).

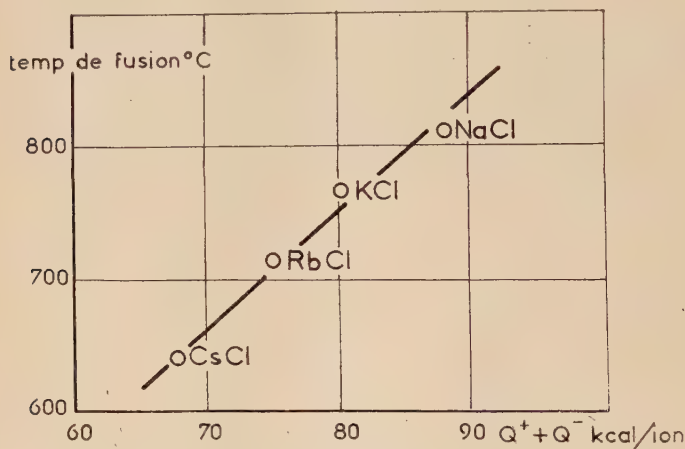


Fig. 16. — Variation de la somme $Q^+ + Q^-$ relative aux différents halogénures en fonction de leur température de fusion.

On peut remarquer que les valeurs obtenues par interpolation des courbes pour le chlorure de rubidium s'intègrent parfaitement dans ces diagrammes.

*
* *

Evaluation des énergies d'activation d'autodiffusion dans d'autres halogénures. — CAS DU FLUORURE DE CÉSIMUM. — D'après les idées développées précédemment sur les relations qui peuvent exister entre les liaisons des ions constituant un halogénure et les énergies d'activation d'autodiffusion de ces ions, on peut essayer d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions césium et fluorure dans le fluorure de césium. Le rayon ionique de l'ion fluorure étant plus

petit que celui de l'ion chlorure, on doit avoir en considérant la série des sels de césium : $Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} > Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}+}$ et $Q_{\text{CsF}}^{\text{F}-} > Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}-}$; en considérant le fluorure de potassium, l'ion potassium étant plus petit que l'ion césium : $Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} < Q_{\text{KF}}^{\text{K}+}$ et $Q_{\text{CsF}}^{\text{F}-} < Q_{\text{KF}}^{\text{F}-}$; en conséquence :

$$Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}+} < Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} < Q_{\text{KF}}^{\text{K}+} \text{ et } Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}-} < Q_{\text{CsF}}^{\text{F}-} < Q_{\text{KF}}^{\text{F}-} \text{ soit :}$$

$$32\,000 < Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} < 41\,000 \text{ cal/ion et } 36\,000 < Q_{\text{CsF}}^{\text{F}-} < 90\,000 \text{ cal/ion.}$$

Or, si l'autodiffusion de l'ion fluorure n'a pu être réalisée, celle de l'ion césium dans le fluorure de césium s'effectue avec l'énergie d'activation suivante : $Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} = 38\,500 \pm 2\,500 \text{ cal/ion.}$

Cette valeur expérimentale s'accorde parfaitement bien avec nos prévisions. Il est d'ailleurs possible, par cette méthode, d'évaluer les valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion dans d'autres halogénures.

BROMURE DE SODIUM. — L'ion bromure étant plus gros que l'ion chlorure, nous devons avoir dans la série des halogénures de sodium : $Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+} < Q_{\text{NaCl}}^{\text{Na}+}$ et $Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-} < Q_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}-}$; en considérant la série des bromures, $Q_{\text{KBr}}^{\text{K}+} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+}$ et $Q_{\text{KBr}}^{\text{Br}-} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-}$, donc : $Q_{\text{KBr}}^{\text{K}+} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+} < Q_{\text{NaCl}}^{\text{Na}+}$; $Q_{\text{KBr}}^{\text{Br}-} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-} < Q_{\text{NaCl}}^{\text{Cl}-}$ soit : $29\,000 < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+} < 37\,000 \text{ cal/ion ;}$
 $33\,000 < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-} < 51\,400 \text{ cal/ion.}$

Or, Mapother, Crooks et Maurer ⁽²⁾ trouvent : $Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+} = 35\,000 \text{ cal/ion}$ et Schamp et Katz ⁽¹⁰⁾ : $Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-} = 46\,000 \text{ cal/ion.}$

Ces résultats s'accordent donc parfaitement bien avec nos prévisions.

IODURE DE SODIUM. — Ce composé n'a pas encore été étudié, cependant on peut prévoir : $Q_{\text{KI}}^{\text{K}+} < Q_{\text{NaI}}^{\text{Na}+} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Na}+}$; $Q_{\text{KI}}^{\text{I}-} < Q_{\text{NaI}}^{\text{I}-} < Q_{\text{NaBr}}^{\text{Br}-}$, soit : $14\,800 < Q_{\text{NaI}}^{\text{Na}+} < 35\,000 \text{ cal/ion ; } 25\,700 < Q_{\text{NaI}}^{\text{I}-} < 46\,000 \text{ cal/ion.}$

FLUORURE DE SODIUM. — Ce composé n'a pas été étudié, mais on peut prévoir : $Q_{\text{KF}}^{\text{K}+} < Q_{\text{NaF}}^{\text{Na}+}$; $Q_{\text{KF}}^{\text{F}-} < Q_{\text{NaF}}^{\text{F}-}$, soit : $41\,000 < Q_{\text{NaF}}^{\text{Na}+}$ et $90\,000 < Q_{\text{NaF}}^{\text{F}-}$.

HALOGÉNURES DE CÉSIUM. — Pour le bromure et l'iodure de césium, il n'est pas possible de faire de comparaisons valables, car ils ont une structure différente de celle des composés qui ont fait l'objet de notre travail.

FLUORURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{\text{CsF}}^{\text{Cs}+} < Q_{\text{RbF}}^{\text{Rb}+} < Q_{\text{KF}}^{\text{K}+}$ et $Q_{\text{RbCl}}^{\text{Cl}-} < Q_{\text{RbF}}^{\text{F}-} < Q_{\text{KF}}^{\text{F}-}$, soit : $38\,500 < Q_{\text{RbF}}^{\text{Rb}+} < 41\,000 \text{ cal/ion ; } 42\,000 < Q_{\text{RbF}}^{\text{F}-} < 90\,000 \text{ cal/ion.}$

BROMURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{KBr}}^{\text{K}^+}$ et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{RbCl}}^{\text{Rb}^+}$, soit : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 29\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 33\,000$ cal/ion.

De même, $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < Q_{\text{KBr}}^{\text{Br}^-}$ et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < Q_{\text{RbCl}}^{\text{Cl}^-}$, soit : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 33\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 42\,000$ cal/ion, d'où : $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Rb}^+} < 29\,000$ cal/ion et $Q_{\text{RbBr}}^{\text{Br}^-} < 33\,000$ cal/ion.

IODURE DE RUBIDIUM. — On a : $Q_{\text{RbI}}^{\text{Rb}^+} < Q_{\text{KI}}^{\text{K}^+}$ et $Q_{\text{RbI}}^{\text{I}^-} < Q_{\text{KI}}^{\text{I}^-}$, d'où : $Q_{\text{RbI}}^{\text{Rb}^+} < 14\,800$ cal/ion et $Q_{\text{RbI}}^{\text{I}^-} < 25\,000$ cal/ion.

Cette étude permet donc de prévoir avec une certaine précision le domaine des valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion des ions dans tous les halogénures alcalins de structure, type NaCl, c'est-à-dire cubiques à faces centrées ; il est ainsi possible de dresser le tableau suivant qui englobe toutes ces valeurs :

Sel	Q^+ kcal/ion	Q^- kcal/ion
NaF	> 41	> 90
NaCl (*)	37	51,4
NaBr	35 ⁽²⁾	46 ⁽¹⁰⁾
NaI	14,8-35	25,7-46
KF (*)	41	90
KCl (*)	34	46
KBr (*)	29	33
KI (*)	14,8	25,7
RbF	38,5-41	42-90
RbCl (*)	33	42
RbBr	< 29	< 33
RbI	$< 14,8$	$< 25,7$
CsF (*)	38,5	36-90
CsCl (*) c. f. c. . .	32	36

(*) Les composés affectés d'un astérisque sont ceux qui ont fait l'objet de nos déterminations expérimentales.

Transformation allotropique du chlorure de césium. — La transformation allotropique du chlorure de césium qui passe de la structure cubique centrée (type CsCl) stable à basse température, à la structure cubique à faces centrées (type NaCl) de haute température a été étudiée par de nombreux auteurs ^(27 à 30), par diverses méthodes. Il ne semble

⁽²⁷⁾ C. D. WEST, Z. Krist., 1934, **88**, 94.

⁽²⁸⁾ J. W. MENARY, A. R. UBBELOHDE et J. WOODWARD, Proc. Roy. Soc., 1951, A **208**, 158.

⁽²⁹⁾ J. W. JOHNSON, P. A. AGRON et M. A. BREDIG, J. Amer. Chem. Soc., 1955 **77**, 2734.

⁽³⁰⁾ W. HARPUR et A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc., 1955, **232**, 310.

pourtant pas qu'une étude comparée des coefficients d'autodiffusion dans les deux phases ait été faite. Nous avons mesuré l'autodiffusion des deux ions en fonction de la température dans les domaines de stabilité des deux structures. D'après les courbes obtenues (diagramme inférieur gauche de la figure 5, cf. p. 731), le point de transformation se situe à $466 \pm 3^\circ \text{C}$ ce qui s'accorde bien avec les résultats des autres auteurs.

Lorsqu'on passe de la structure cubique centrée de basse température à la structure cubique à faces centrées de haute température, la vitesse de diffusion des deux ions diminue. Si l'on se place près de la température de transformation, et de part et d'autre de celle-ci, le rapport des coefficients de diffusion est voisin de 10 aussi bien pour l'ion chlorure que pour l'ion césium. Les valeurs des énergies d'activation sont les suivantes :

Structure cubique centrée : $t < 465^\circ \text{C}$; $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 16\,000 \text{ cal/ion}$;
 $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 20\,000 \text{ cal/ion}$.

Structure cubique à faces centrées : $t > 465^\circ \text{C}$; $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cs}^+} = 32\,000 \text{ cal/ion}$;
 $Q_{\text{CsCl}}^{\text{Cl}^-} = 36\,000 \text{ cal/ion}$.

Les énergies d'activation d'autodiffusion pour les deux ions sont plus grandes pour la structure de haute température que pour celle de basse température. On peut également remarquer que dans les deux phases, et dans le domaine de température étudié, l'ion chlorure diffuse plus vite que l'ion césium bien que son énergie d'activation soit plus élevée.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus dans le cas de l'autodiffusion dans le fer ; en effet, les énergies d'activation d'autodiffusion à haute et à basse températures ⁽³¹⁾ se placent relativement de la même manière, c'est-à-dire que l'énergie d'activation dans la phase cubique centrée (59 700 cal/ion) est inférieure à celle dans la phase cubique à faces centrées (67 900 cal/ion).

..

L'étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures de potassium et les chlorures alcalins monocristallins, nous a donc apporté un certain nombre de données fondamentales sur la mobilité des ions dans ces composés. Notre but étant d'étudier l'autodiffusion en vue d'une meilleure connaissance du mécanisme des réactions dans l'état solide, nous avons jugé nécessaire d'étendre nos recherches aux agrégats polycristallins de ces mêmes composés.

⁽³¹⁾ F. S. BUFFINGTON, D. BAKALAR et M. COHEN, *The Physics of Powder Metallurgy*. Ed. McGraw-Hill, New York, 1951.

CHAPITRE III

**Étude de l'autodiffusion des ions
dans les halogénures alcalins polycristallins.**

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées en vue de comparer la vitesse d'autodiffusion dans les métaux mono- et polycristallins ; une intéressante mise au point sur celles-ci a été récemment publiée par C. Leymonie et P. Lacombe ⁽³²⁾. Par contre, il ne semble pas qu'une étude de ce genre ait été entreprise sur des composés ioniques. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé d'examiner dans quelle mesure les résultats que nous avons obtenus sur des cristaux uniques d'halogénures alcalins pourraient se trouver modifiés lorsque les expériences s'adressaient à des échantillons polycristallins.

En examinant les résultats expérimentaux groupés dans le premier chapitre et notamment sur les figures 4 et 5 des pages 728 et 731, nous ferons tout d'abord quelques observations générales, puis nous étudierons séparément la série des halogénures de potassium, des chlorures alcalins et des halogénures de césium.

Observations générales. — 1° *Dans le domaine de température exploré et pour tous les ions, les courbes de pénétration $\log A = f(x^2)$ sont des droites*, qui ne présentent aucune anomalie spéciale pour les valeurs de x importantes et ceci quelle que soit la grosseur des cristaux constituant les agrégats polycristallins (voir fig. 2 et 3, p. 724 et 725).

2° *Dans le domaine de température étudié et pour tous les ions, les énergies d'activation d'autodiffusion sont les mêmes, que l'on opère en mono- ou en polycristaux* (cf. fig. 4 et 5). Ce résultat indique que le mécanisme de diffusion des ions est certainement le même dans les cristaux uniques et dans les zones inter cristallines.

La présence des surfaces inter cristallines se manifeste uniquement par un accroissement du terme de fréquence D_0 . *Donc, l'accroissement de la vitesse de diffusion pour une grosseur de grain donnée est indépendant de la température.*

3° *Dans tous les composés étudiés, à l'exclusion des halogénures de césium et dans le domaine de température envisagé, seule la vitesse de diffusion de l'anion est augmentée par la présence de surfaces inter cristallines, celle du cation reste la même que l'on*

(32) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Métaux, Corrosion, Industries*, 1955, **358**, 231.

opère en mono- ou en polycristaux. Cependant, dans le cas du chlorure de césium et du fluorure de césium, la vitesse de diffusion du cation est augmentée par la présence de surfaces intercrystallines, peu il est vrai, par rapport aux autres cas, mais suffisamment cependant pour montrer que ce phénomène n'est pas une propriété spécifique des anions.

4° Dans tous les halogénures, à l'exception de ceux de césium, la vitesse de diffusion du cation reste constante et celle de l'anion s'accroît si la diffusion a lieu dans des agrégats constitués par des cristaux de plus en plus petits. *Il en résulte, qu'à une certaine température, le coefficient d'autodiffusion de l'anion va pouvoir égaler celui du cation et même le dépasser pour des grains suffisamment petits.* En examinant les diagrammes des figures 4 et 5, on peut repérer la température minimum ($^{\circ}\text{C min}$) au-dessus de laquelle la vitesse de diffusion des anions est plus grande que celle des cations. Dans le tableau ci-après sont indiquées les valeurs de $^{\circ}\text{C min}$ correspondant aux échantillons constitués par les cristaux les plus petits que nous ayons étudiés.

Halogénure . . .	NaCl 50 μ	KCl 60 μ	KBr 60 μ	KI 120 μ
$^{\circ}\text{C min.}$. . .		640° C	< 400° C	510° C

Pour le chlorure de sodium, l'ion sodium diffuse toujours plus vite que l'ion chlorure, même dans des agrégats constitués de grains de 50 μ . Par contre, dans le domaine de température étudié, c'est l'ion bromure qui diffuse toujours plus vite que l'ion potassium dans des agrégats de bromure de potassium constitués par des grains de 60 μ . Dans le chlorure et l'iodure de potassium, l'ordre des vitesses d'autodiffusion des deux ions peut être inversé suivant que l'on considère la diffusion dans un monocristal ou dans un échantillon polycristallin. *Ces résultats infirment nettement l'idée souvent émise, selon laquelle les cations diffuseraient toujours plus vite que les anions.* C'est pourquoi, dans l'interprétation des phénomènes de frittage de poudre des composés ioniques ⁽³³⁾, il semble qu'il faille tenir compte pour une large part de la diffusion des ions dans les régions voisines des joints intercrystallins où, dans certains cas, elle peut être grandement accrue par rapport à ce qu'elle est dans des cristaux uniques.

L'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions a été comparée pour les différents halogénures étudiés, en se

⁽³³⁾ W. JOST et J. OEL, Communication au colloque : *The molecular Mechanism of rate Processus in Solids*, avril 1957 (sous presse).

plaçant, pour chacun d'eux à une température $\theta^{\circ}\text{C}$, telle que le coefficient de diffusion à l'état monocristallin ait une même valeur arbitrairement choisie égale à $D_a = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les valeurs correspondantes de l'accroissement de D_a résultant de la présence des joints intercrystallins sont groupées dans le tableau ci-après. Il faut cependant noter que *les valeurs de cet accroissement sont toujours les mêmes, pour chaque halogénure, quelle que soit la température envisagée, les courbes $\text{Log } D = f(1/T)$ relatives aux différentes grosseurs de grain étant des droites parallèles.*

Sel	$\theta^{\circ}\text{C}$	Diamètre moyen des grains en microns	Coefficient d'accroissement de D_a
Cl ⁻ dans NaCl .	735	1 000	1,2
		110	1,8
		50	3
Cl ⁻ dans KCl .	712	500	1,1
		140	1,5
		60	2,2
Br ⁻ dans KBr .	695	800	1,3
		250	2
		180	2,7
		60	5
I ⁻ dans KI .	660	1 400	1,5
		350	3
		200	5
		120	8,5
Cl ⁻ dans CsCl .	527	200	1,25
		60	1,7
Cs ⁺ dans CsCl .	608	200	1,1
		60	1,4

Dans le cas du chlorure de césium, seules les valeurs relatives à la structure cubique à faces centrées sont prises en considération ; on suppose de plus que la vitesse de diffusion des ions dans des polycristaux dont les grains mesurent environ 3 mm est la même que dans un monocristal.

Si l'on cherche à exprimer l'accroissement de la vitesse de diffusion, non plus en fonction du diamètre moyen des grains, mais en fonction

de l'étendue des surfaces intercrystallines, qui apparaît comme la seule variable significative, on obtient le faisceau de droites de la figure 17. Sur ce graphique, on a représenté le coefficient d'accroissement de D_a

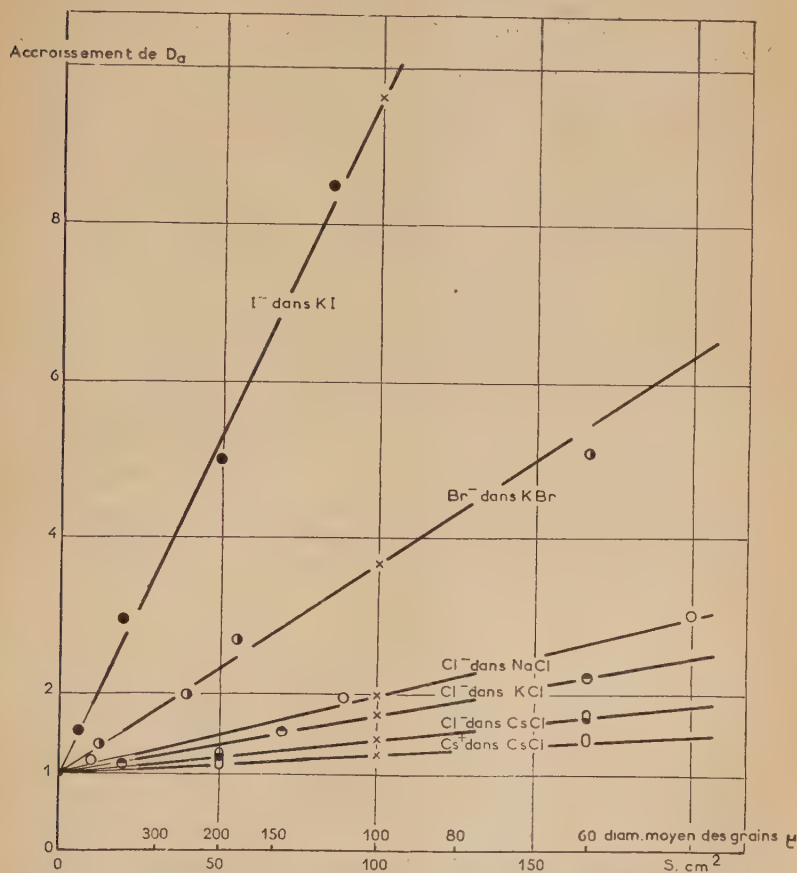


Fig. 17. — Accroissement du coefficient d'autodiffusion des deux ions dans les différents composés, par suite de l'existence de surfaces intercrystallines en fonction de la surface de celles-ci.

en fonction de la surface totale des cristaux contenus dans 1 cm^3 de l'agrégat polycristallin ; cette surface est proportionnelle à $1/d$, d étant le diamètre moyen des grains. Toutes les droites convergent au même point : coefficient d'accroissement = 1 et $S=0$; ce point correspond au monocristal. L'examen de la figure 17 montre que l'augmentation

de la vitesse de diffusion est proportionnelle à la surface totale des grains.

Afin de comparer les différents halogénures entre eux, on a repéré sur cette figure les valeurs du coefficient d'accroissement de D_a correspondant à une grosseur de grain de 100 microns. Ces valeurs sont groupées dans le tableau ci-dessous.

Sel	KI I ⁻	KBr Br ⁻	KCl Cl ⁻	NaCl Cl ⁻	CsCl Cl ⁻	CsCl Cs ⁺	CsF Cs ⁺
Accroissement de D_a	9,5	3,7	1,65	2	1,45	1,30	1,5 à 1,7

Dans le cas du fluorure de césium, il n'a pas été possible de déterminer la dimension des grains ; cependant d'après l'examen du diagramme inférieur droit de la figure 5, les valeurs de l'accroissement du coefficient de diffusion de l'ion césium dans des agrégats polycristallins doivent se placer légèrement au-dessus de celles relatives à la diffusion de l'ion chlorure dans le chlorure de césium. L'examen du tableau ci-dessus montre nettement que l'influence de la limite des cristaux sur la vitesse d'autodiffusion des ions dans les agrégats polycristallins varie beaucoup d'un composé à un autre.

L'ensemble des résultats précédents fait apparaître, dans la plupart des cas, une différence essentielle de comportement des anions et des cations à l'égard de l'autodiffusion intercrystalline, différence qui n'avait jamais été signalée jusqu'ici, à notre connaissance. Nous avons pensé, qu'il serait intéressant de chercher à *établir une relation entre ces observations et les phénomènes de polarisation ionique* qui prennent une importance particulière dans le comportement des ions superficiels, par suite du caractère dissymétrique des forces auxquelles ils sont soumis. Des tentatives analogues ont en effet été faites récemment avec succès par différents auteurs et en particulier par Weyl⁽³⁴⁾ pour expliquer certains phénomènes spécifiques des surfaces. Nous envisagerons donc l'étude de nos résultats expérimentaux en fonction de la possibilité de déformation des ions constituant les différents halogénures étudiés. Il faut noter, que dans un halogénure alcalin donné, un ion est d'autant plus polarisé que sa polarisabilité propre et que le

(34) W. A. WEYL, *A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis*, The Pennsylvania State College, 1951.

pouvoir polarisant de l'ion antagoniste sont plus grands ⁽³⁵⁾. Nous examinerons tout d'abord les halogénures de potassium, puis les chlorures alcalins et enfin les halogénures de césium.

Étude des halogénures de potassium. — Cette étude a porté sur le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium (cf. fig. 4 et 5). Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation commun K^+ , qui est très peu polarisable, est la même dans des échantillons mono- et polycristallins. Par contre, celle des différents anions (Cl^- , Br^- , I^-) s'accroît lorsque l'on passe du monocristal à des agrégats polycristallins constitués de grains de plus en plus petits. Il est intéressant de rappeler que cet accroissement de la vitesse de diffusion n'entraîne aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'examen du tableau de la page 760, où sont rassemblées les différentes valeurs de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion des ions lorsqu'on passe du monocristal à des agrégats constitués par des grains de 100 microns, montre que cet accroissement est plus important pour l'iodure que pour le bromure et le chlorure. On peut remarquer qu'il suit les variations de polarisabilité des anions dont les valeurs sont d'après Born et Heisenberg ⁽³⁶⁾, les suivantes :

Halogénure.	KF	KCl	KBr	KI
Polarisabilité de l'anion ⁽³⁶⁾	0,99	3,05	4,17	6,28
Accroissement de D_a (tableau p. 760).		1,65	3,7	9,5

Dans cette série, la variation de la possibilité de déformation des anions dépend uniquement des différences de leur polarisabilité, le pouvoir polarisant du cation restant le même. Aussi, on a représenté sur un diagramme (fig. 18) les variations de l'augmentation du coefficient d'autodiffusion des différents anions en fonction de la polarisabilité de ces ions. L'examen de cette figure montre que l'accroissement de la vitesse de diffusion dû aux surfaces intercrystallines est proportionnel à la polarisabilité de l'anion considéré.

Dans le cas du fluorure de potassium, où la polarisabilité de l'ion fluorure est très petite, il est fort probable que les surfaces intercris-

⁽³⁵⁾ J. BENARD, *La Revue scientifique*, 1941, **79**, 147.

⁽³⁶⁾ M. BORN et W. HEISENBERG, *Z. Phys.*, 1924, **23**, 388.

tallines sont sans influence sur la migration de cet anion ; d'ailleurs, la valeur de sa polarisabilité ne figure pas sur le graphique, elle est repoussée bien à gauche sur l'abscisse.

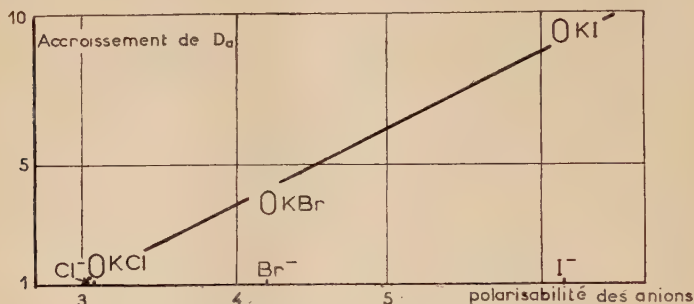


Fig. 18. — Variation de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion des anions dans les halogénures de potassium polycristallins en fonction de la polarisabilité de ces anions.

Etude des chlorures alcalins. — Cette étude a porté sur le chlorure de sodium, le chlorure de potassium et le chlorure de césium (cf. fig. 4 et 5). Ici encore, on ne considérera que la structure cubique à faces centrées du chlorure de césium. Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation Na^+ dans NaCl et du cation K^+ dans KCl est la même dans des mono- ou dans des polycristaux. Par contre, celle de l'anion commun Cl^- et du cation Cs^+ dans CsCl s'accroît lorsque l'on passe du monocristal à des agrégats constitués de grains de plus en plus petits. On peut rappeler toutefois que ces accroissements n'entraînent aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'examen du tableau de la page 760 montre que l'accroissement de la vitesse d'autodiffusion de l'anion commun Cl^- , dû aux surfaces inter cristallines, augmente lorsque l'on passe du chlorure de césium au chlorure de potassium et au chlorure de sodium. Cet accroissement suit les variations du pouvoir polarisant du cation dont les valeurs sont d'après Goldschmidt ⁽³⁷⁾, les suivantes :

Halogénure	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Pouvoir polarisant du cation ⁽³⁷⁾ . .	1,04	0,57	0,45	0,37
Accroissement de D_a	2,0	1,65		1,45

⁽³⁷⁾ V. GOLDSCHMIDT, *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 477.

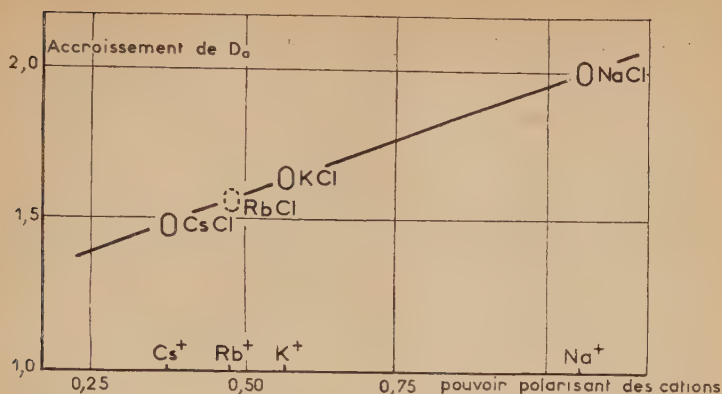


Fig. 19. — Variation de l'accroissement du coefficient d'autodiffusion de l'anion dans les chlorures alcalins polycristallins en fonction du pouvoir polarisant du cation antagoniste à l'anion considéré.

Dans cette série, la variation de la possibilité de déformation de l'anion commun Cl^- qui voit sa vitesse de migration s'accroître par suite de la présence des surfaces intercrystallines, dépend uniquement du pouvoir polarisant des différents cations. On a donc représenté sur un graphique (fig. 19) les variations de l'augmentation de l'accroissement de la vitesse de diffusion de l'anion dû aux surfaces intercrystallines en fonction du pouvoir polarisant du cation antagoniste.

L'examen de cette figure montre que l'accroissement de la vitesse d'autodiffusion de l'anion dû aux surfaces intercrystallines est proportionnel au pouvoir polarisant des différents cations antagonistes. D'après ce graphique, on peut présumer que le coefficient d'autodiffusion de l'ion chlorure dans le chlorure de rubidium polycristallin est peu différent de celui obtenu dans un monocristal ; ainsi, dans un échantillon constitué de grains de 100 microns, l'accroissement de ce coefficient est de l'ordre de 1,55.

Etude des halogénures de césium. — Cette étude a porté uniquement sur le chlorure et le fluorure de césium (voir fig. 5), les autres halogénures ayant une structure cristalline différente des composés précédemment étudiés. Dans cette série, la vitesse d'autodiffusion du cation césium s'accroît lorsque la dimension des grains constituant les agrégats polycristallins, dans lesquels ils diffusent, diminue. Cet accroissement n'entraîne toutefois aucune variation notable de l'énergie d'activation d'autodiffusion. L'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion de l'ion césium dans le fluorure et le chlorure

de césium suit aussi les variations du pouvoir polarisant de l'anion qui, d'après Goldschmidt ⁽³⁷⁾, ont les valeurs suivantes :

Halogénure	CsCl	CsF
Pouvoir polarisant de l'anion ⁽³⁷⁾ . .	0,30	0,57
Accroissement de D_a	1,30	1,5 à 1,7

..

L'étude des halogénures de potassium et du chlorure de sodium pourrait nous porter à croire que seule la vitesse de diffusion des anions est accrue par la présence de surfaces intercrystallines, celle des cations étant indépendante du milieu de diffusion. L'étude des halogénures de césium montre qu'en réalité l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions n'est pas une propriété exclusive des anions. *Le facteur essentiel paraît être l'aptitude de l'ion à se déformer dans les champs de forces asymétriques qui règnent à la limite des domaines cristallins.* Quelques exemples montrent, en particulier, qu'à polarisabilité égale et placés dans des conditions équivalentes les cations ont la même sensibilité aux surfaces intercrystallines que les anions.

1° CHLORURE DE POTASSIUM ET FLUORURE DE CÉSIUM. — L'ion potassium et l'ion fluorure ont des pouvoirs polarisants égaux (0,57) ; ils possèdent respectivement, comme partenaires dans ces deux composés, l'ion chlorure et l'ion césium dont les polarisabilités sont voisines (3,05 pour Cl^- et 2,79 pour Cs^+). Ces derniers se trouvent donc placés, dans des conditions de polarisation équivalentes et il est à prévoir que, de ce fait, leur sensibilité à l'égard des surfaces intercrystallines seront voisines, ce que nos expériences vérifient (accroissement de D_a pour Cl^- dans KCl : 1,65 ; accroissement de D_a pour Cs^+ dans CsF : 1,5 à 1,7)

2° CHLORURE DE CÉSIUM. — Cet halogénure est particulièrement intéressant, car les deux ions qui le constituent ont des polarisabilités voisines et suffisamment élevées pour qu'ils soient sensibles tous deux à l'influence des surfaces intercrystallines. Cette sensibilité sera donc d'autant plus importante que le pouvoir polarisant de l'ion antagoniste à l'ion considéré sera plus grand. L'ion césium a un pouvoir polarisant de 0,37 et l'ion chlorure de 0,30, en conséquence l'influence des surfaces intercrystallines doit être plus forte pour l'ion chlorure que

pour l'ion césium; nos expériences le vérifient parfaitement (accroissement de D_a pour Cs^+ dans CsCl : 1,30; accroissement de D_a pour Cl^- dans CsCl : 1,45).

Il ressort de notre précédente étude qu'en considérant l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions, la nature même de l'ion puisse s'effacer pour ne laisser place qu'à sa seule possibilité de déformation. L'ensemble de nos résultats montre qu'il existe une relation simple entre la possibilité de déformation des ions (anions ou cations) et leur sensibilité aux surfaces intercrystallines lors de leur diffusion. Plus l'ion est polarisé, c'est-à-dire plus sa polarisabilité propre est grande et plus le pouvoir polarisant de l'ion antagoniste est élevé, plus l'influence des surfaces intercrystallines est importante lors de sa migration dans des agrégats polycristallins. Il semble donc, que toute tentative d'explication théorique de ces phénomènes devra s'effectuer en prenant pour base les propriétés de polarisation des ions.

Cette étude montre de plus que l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins mono- et polycristallins est la même, le mécanisme de migration des ions dans les zones marginales des cristaux et dans la masse même de ceux-ci est donc identique.

En se basant sur ces propriétés, il doit être possible de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans des agrégats polycristallins d'autres halogénures.

*Prévisions concernant l'influence des surfaces intercrystallines
sur la vitesse d'autodiffusion des ions
dans les halogénures alcalins non étudiés.*

S'il est difficile de donner des précisions quantitatives sur l'influence des surfaces intercrystallines sur la vitesse d'autodiffusion des ions, on peut penser que les énergies d'activation seront les mêmes que la diffusion ait lieu dans des mono- ou polycristaux de ces composés.

Halogénures de sodium. — L'ion sodium étant très peu polarisable, sa vitesse de diffusion, à une température donnée, doit être la même dans des mono- ou des polycristaux, aussi bien pour le fluorure que pour le bromure ou pour l'iodure de sodium.

FLUORURE DE SODIUM. — L'ion fluorure est peu polarisable, aussi il est fort probable que sa vitesse de migration ne soit pas influencée par la présence de surfaces intercrystallines.

BROMURE ET IODURE DE SODIUM. — La vitesse d'autodiffusion de l'ion bromure et celle de l'ion iodure est certainement fortement augmentée par la présence de surfaces intercrystallines, ces deux ions étant très polarisables. Cet accroissement doit être beaucoup plus important que dans les composés homologues du potassium, le pouvoir polarisant de l'ion sodium (1,04) étant supérieur à celui de l'ion potassium (0,57).

Halogénures de rubidium. — L'autodiffusion des anions dans ces composés est certainement moins influencée par la présence des surfaces intercrystallines que dans les halogénures de potassium correspondants; le pouvoir polarisant de l'ion rubidium (0,45) étant inférieur à celui de l'ion potassium (0,57). Cependant, l'ion rubidium ayant une polarisabilité assez importante, sa vitesse de diffusion dans le fluorure de rubidium est peut-être augmentée par la présence de surfaces intercrystallines à cause du fort pouvoir polarisant de l'ion fluorure. Dans les autres halogénures, il est fort probable que sa vitesse de migration soit la même en mono- ou en polycristaux.

..

Etude autoradiographique.

Afin de rendre tangible cette diffusion intercrystalline, dont l'ensemble de nos expériences nous a amené à admettre l'existence, nous avons suivi par autoradiographie les progrès de l'autodiffusion dans des agrégats polycristallins. Les mesures ont eu lieu sur la diffusion de l'ion iodure dans des échantillons d'iodure de potassium polycristallins, dont les grains avaient environ 1 mm de côté. Bien que les essais aient eu lieu à différentes températures, nous ne présenterons qu'une étude relative à une température de diffusion intermédiaire : 580° C. La préparation des échantillons est identique à celle déjà décrite; on opère avec deux pastilles, dont l'une sert à tracer la courbe de pénétration de l'ion radioactif, et l'autre est utilisée pour les autoradiographies.

Le diagramme supérieur de la figure 20 représente la variation de l'activité des différentes tranches en fonction de la profondeur de pénétration. Le diagramme inférieur représente la courbe $\log A = f(x^2)$, qui permet le calcul du coefficient de diffusion. Le temps de diffusion a été de 82 heures, la température de 580° C, le coefficient de diffusion

est de $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Il faut noter qu'une expérience effectuée à la même température sur un monocristal donne un coefficient de diffusion légèrement inférieur, soit $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les autoradiographies représentées en haut des graphiques sont à l'échelle, elles ont été faites sur du film Kodak, « Kodaline ». Les différents temps de pose

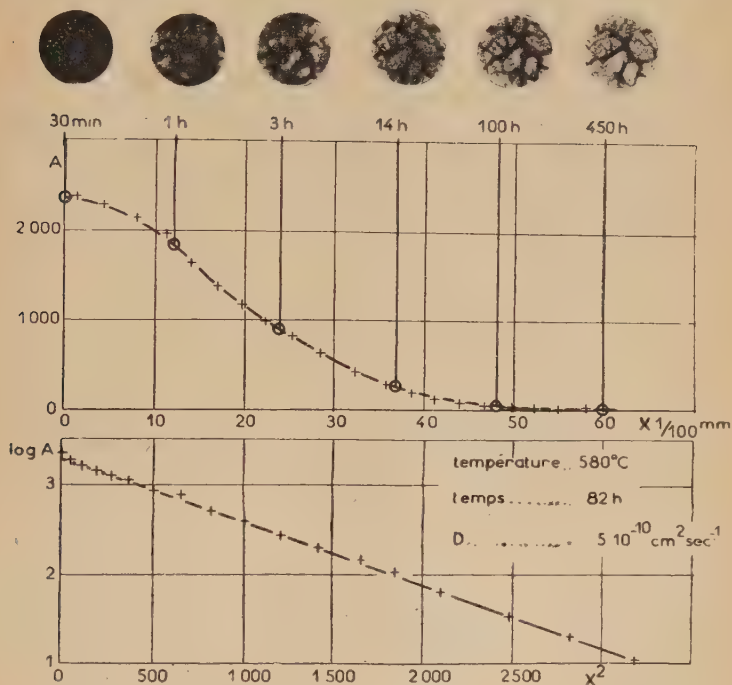


Fig. 20. — Autoradiographies montrant l'influence des surfaces intercrystallines sur l'autodiffusion de l'ion iodure dans l'iodure de potassium polycristallin.

indiqués sur le diagramme du haut ont été calculés de façon qu'un nombre égal de particules impressionne le film dans chacun des différents essais. Le temps de pose de la première autoradiographie a été déterminé par tâtonnement de façon à obtenir un noir franc sur le négatif. Les autres valeurs du temps de pose sont calculées en prenant cette première valeur comme référence et en considérant l'activité qui reste dans l'échantillon après chaque découpage de $12/100$ de millimètre. Les deux premières autoradiographies ne permettent pas de distinguer nettement la présence des surfaces intercrystallines, mais à mesure que l'on pénètre dans le solide, les joints des grains se révèlent de plus en plus et dans le dernier cliché ils apparaissent seuls; aucun

noircissement n'est décelable au centre des cristaux. Il faut remarquer que la « quantité » de noircissement devant rester la même sur toutes les autoradiographies, les joints apparaissent très noirs. Cet exemple montre que, comme nous l'avions prévu, la diffusion de l'ion iodure est grandement influencée par la présence de surfaces intercrystallines.

Des études identiques ont été effectuées sur la diffusion de l'ion potassium K^+ radioactif ; dans ce cas, les images autoradiographiques sont toutes les mêmes, quelle que soit la profondeur de pénétration, le film est uniformément noirci. Les joints des grains ne se révèlent absolument pas et n'ont par conséquent aucune influence sur la vitesse de diffusion. Ce dernier résultat est parfaitement en accord avec les mesures des coefficients d'autodiffusion de l'ion potassium, qui d'après nos expériences antérieures ne sont nullement influencées par la présence de surfaces intercrystallines.

CONCLUSIONS

L'étude de l'autodiffusion des ions dans des cristaux uniques et dans des agrégats polycristallins des différents halogénures de potassium (KF, KCl, KBr, KI), des différents chlorures alcalins (NaCl, KCl, CsCl), et du fluorure de césium (CsF) a été réalisée en fonction de la température, grâce à l'emploi des isotopes radioactifs des différents éléments utilisés, par la méthode de découpage des échantillons au microtome.

Dans les *cristaux uniques* de ces composés, à l'exclusion de CsCl, et quelle que soit la température, la vitesse de diffusion des cations est toujours supérieure à celle des anions.

Dans tous les cas, l'énergie d'activation du processus d'autodiffusion des cations est inférieure à celle des anions.

Dans chaque série — halogénures de potassium et chlorures alcalins — l'accroissement du rayon ionique de l'ion variable produit une diminution de l'énergie d'activation d'autodiffusion des deux ions lorsque l'on passe d'un sel à l'autre.

Dans chaque série, il est possible de relier la somme des énergies d'activation d'autodiffusion des deux ions à l'énergie réticulaire et au point de fusion de chaque composé. De plus, dans la série des halogénures de potassium, il existe une relation simple entre la plasticité de ces composés et cette même somme.

Enfin, cette étude nous a permis de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans tous les halogénures alcalins monocristallins.

Dans les *polycristaux* de ces composés, à l'exclusion des sels de césium, la vitesse de diffusion du cation est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux, par contre celle des anions s'accroît et

cet accroissement est d'autant plus important que la dimension moyenne des cristaux constituant les agrégats polycristallins est plus petite.

Dans tous les cas, l'énergie d'activation d'autodiffusion des ions est la même que l'on opère sur des mono- ou des polycristaux.

Il est possible de relier cet accroissement de vitesse de diffusion à la polarisation des ions ; plus l'ion est deformable, plus l'influence des surfaces intercrystallines est importante et ceci, quelle que soit la polarité de l'ion diffusant.

Cette étude nous a aussi permis de prévoir le comportement des ions lors de leur autodiffusion dans les autres halogénures alcalins polycristallins.

Enfin, nous avons montré par une étude autoradiographique l'existence réelle d'une diffusion préférentielle aux joints des cristaux.

*Travail effectué
au Laboratoire de Chimie Minérale B, E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris.*

Le Gérant : G. MASSON.

CONTRIBUTION A L'IDENTIFICATION DES COLORANTS PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER. DIFFÉRENTES APPLICATIONS (*)

Par ZEEV MOLOSTER

LA CHROMATOGRAPHIE

Il semble que la chromatographie à ses débuts soit née de pratiques empiriques utilisées dans l'industrie de la teinture.

Les teinturiers contrôlaient l'intensité et la qualité d'un bain de teinture en mettant une goutte de liquide sur des matières absorbantes telles que du papier ou des tissus, et observaient les cercles concentriques correspondant aux différents constituants du colorant, qui se formaient autour de la goutte.

Le premier qui a étudié sérieusement ce phénomène a été F. F. Runge. Dans ses travaux publiés en 1850 ⁽¹⁾ et en 1855 ⁽²⁾, il a constaté que la plupart des cations inorganiques pouvaient être séparés par leurs migrations différentes, quand leurs solutions, étaient entraînées à travers du papier-filtre ou d'autres matériaux poreux.

F. F. Goppelsrøder ⁽³⁾ nous parle d'analyse capillaire dans ses travaux en 1888. Il a examiné le comportement de mélanges de colorants sur des bandes de papier-filtre Suède, en trempant la partie inférieure du papier maintenu verticalement dans une solution aqueuse ou alcoolique des colorants. Le liquide s'élève par capillarité dans le buvard et la teinte jusqu'à une certaine hauteur. En travaillant avec un mélange d'acide picrique et de curcuma il a obtenu trois différentes

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de docteur de l'Université et soutenue le 20 décembre 1957 devant la commission d'examen.

(1) F. F. RUNGE, *Farbenchemie*, 1850.

(2) F. F. RUNGE, *Bildungstrieb der Stoffe*, 1855.

(3) F. GOPPELSRØDER, *Journal of Society of Dyers and Colourists*, 1888. 5.

zones : une zone aqueuse supérieure, une zone d'acide picrique au milieu, et en bas la couleur jaune de curcuma. En immergeant la bande obtenue dans une solution diluée de KOH, la zone de l'acide picrique a complètement disparue et le curcuma a viré au rouge brun. Il a séparé ainsi l'acide picrique du curcuma.

Goppelsröder a eu le mérite d'introduire la notion particulièrement intéressante qui nous est connue aujourd'hui sous le nom R_F .

Un autre, parmi les premiers chercheurs dans le domaine de la chromatographie sur papier a été G. F. Schoenbein, qui s'est inspiré largement, comme d'ailleurs Goppelsröder, des travaux de Runge.

En 1897, Day ⁽⁴⁾ a établi que le pétrole brut pouvait être purifié par passage à travers de la chaux pulvérisée ou autres adsorbants et des impuretés pouvaient de ce fait être fractionnées.

Dans de nombreux pays, les chimistes du pétrole se sont rendus rapidement compte de l'importance des travaux de Day.

Engler et Albert, vers 1907, utilisent une colonne spéciale contenant du charbon de bois, leur permettant de recueillir séparément chaque fraction du filtrat et de l'étudier par la mesure de son point d'ébullition, de sa densité et de sa viscosité.

Mais le promoteur de la chromatographie est sans doute le botaniste M. Tswett, dont les premiers travaux furent publiés en 1903 et 1906 ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. En faisant passer à travers une colonne de carbonate de calcium pulvérisé, le liquide d'épuisement de feuilles vertes (dans l'éther de pétrole) il observa une séparation qui se produisit au bout d'un très court trajet. Tandis que le solvant se décolore et continue à parcourir la colonne, l'ensemble des pigments est retenu près du haut de la colonne, sous forme d'un anneau. En ajoutant de l'éther de pétrole pur sur la colonne, l'anneau se décompose en une série de zones annulaires distinctes, de différentes teintes, et qui avancent avec des vitesses diverses. A cette méthode de fractionnement d'un mélange complexe en ses éléments, Tswett donna le nom de chromatographie.

C'est en 1931, que Kuhn et Lederer ⁽⁷⁾, grâce aux travaux de Tswett, ont réussi à séparer des carotènes et xanthophylles sur des colonnes d'alumine et de carbonate de calcium en coupant la colonne à la hauteur des différentes zones, après le développement.

En 1938, Steiger et Reichstein ⁽⁸⁾ ont introduit le chromatogramme liquide, qui a permis le fractionnement de produits incolores ; il consiste à laver la colonne à l'aide d'une série de solvants d'un pouvoir éluant de plus en plus fort et de recueillir séparément chaque filtrat.

⁽⁴⁾ DAY, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 1897, **36**, 112.

⁽⁵⁾ M. TSWEIT, *Trav. Soc. Nat. Varsovie*, 1903, 14.

⁽⁶⁾ M. TSWEIT, *Ber. Deu. Bot. Ges.*, 1906, **24**, 384.

⁽⁷⁾ R. KUHN et E. LEDERER, *Naturwissenschaften*, 1931, **19**, 306.

⁽⁸⁾ M. STEIGER et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 546.

Entre 1940-1943, Tiselius ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ a développé une méthode chromatographique connue sous le nom « d'analyse frontale » où le mélange à séparer est utilisé comme propre substance de déplacement. Les fractions des liquides sont recueillies en évitant soigneusement leur mélange, et sont ensuite étudiées par des méthodes optiques.

C'est aussi Tiselius ⁽¹⁶⁾ et plus tard S. Claesson ⁽¹⁷⁾ qui ont introduit la technique de l'analyse par développement. Elle consiste à séparer les composés à l'aide d'éluants qui sont beaucoup plus absorbés par l'adsorbant que les composés mêmes. Les éluants se fixent sur l'adsorbant en même temps qu'ils déplacent et libèrent les composés adsorbés antérieurement.

La chromatographie de partage a été introduite par Martin et Synge en 1941 ⁽¹⁸⁾. Le principe de la méthode consiste à filtrer une solution des substances à séparer sur une colonne d'un support solide imbibé d'un autre solvant, non miscible avec le premier.

La chromatographie de partage sur papier a été mise au point en 1944 par Consden, Gordon et Martin ⁽¹⁹⁾.

Cette dernière méthode a trouvé de nombreuses applications et donné des résultats étonnants car elle permet avec une technique très simple, la séparation de très petites quantités de substances.

Limitée au début aux acides aminés ⁽¹⁾ elle fut plus tard appliquée aux sucres ⁽²⁰⁾, alcaloïdes ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾ anthocyanidines ⁽²⁶⁾, antibiotiques ⁽²⁷⁾, sapogénines ⁽²⁸⁾, éléments minéraux ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾, enzymes ⁽³¹⁾, stéroïdes ⁽³²⁾, etc.

⁽⁹⁾ A. TISELIUS, *Arkiv kemi Mineral. Geol.*, 1940, **14** B, n° 22.

⁽¹⁰⁾ A. TISELIUS, *Ibid.*, 1941, **14** B, n° 32.

⁽¹¹⁾ A. TISELIUS, *Ibid.*, 1941, **15** B, n° 6.

⁽¹²⁾ A. TISELIUS, *Science*, 1941, **94**, 145.

⁽¹³⁾ A. TISELIUS, *Advances in Colloid Sci.*, 1941, **1**, 81.

⁽¹⁴⁾ TISELIUS, *Kolloid Z.*, 1943, **105**, 101.

⁽¹⁵⁾ A. TISELIUS, *Advances in Colloid Sci.*, 1942, **1**, 81.

⁽¹⁶⁾ A. TISELIUS, *Arkiv kemi Mineral. Geol.*, 1943, **16** A, n° 18.

⁽¹⁷⁾ S. CLAESSON, *Discussions Faraday Soc.*, 1949, **34**, n° 7.

⁽¹⁸⁾ A. J. P. MARTIN et R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.*, 1941, **35**, 1358.

⁽¹⁹⁾ R. CONSDEN, A. H. GORDON et A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 1944, **38**, 224.

⁽²⁰⁾ S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.*, 1948, **42**, 238.

⁽²¹⁾ F. McDONALD et JONES, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1949, **1**, 802.

⁽²²⁾ MACHEBOEUF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, **31**, 1144.

⁽²³⁾ MACHEBOEUF, *C. R. Ac. Sci.*, 1950, **230**, 1177.

⁽²⁴⁾ SVENDSEN, *Pharm. Act. Helv.*, 1950, **25**, 230.

⁽²⁵⁾ BRINDLE, CARLESS et WOODHEAD, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1951, **3**, 793.

⁽²⁶⁾ C. BATHE-SMITH et R. G. WESTALL, *Biochim. Biophys. Acta*, 1950, **4**, 427.

⁽²⁷⁾ GLISTER et GRAINGER, *Analyst*, 1950, **75**, 310.

⁽²⁸⁾ Ch. SANNIÉ, HEITZ et LAPIN, *C. R. Ac. Sci.*, 1951, **233**, 1670.

⁽²⁹⁾ POLLARD et McOMIE, *Endeavour*, 1951, **10**, 213.

⁽³⁰⁾ POLLARD, McOMIE et ELBEITH, *J. Chem. Soc.*, 1951, **466**, 74.

⁽³¹⁾ PRASAD et GIRI, *Nature* (London), 1951, **168**, 786.

⁽³²⁾ NEBER et WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 276.

Le principe de cette méthode, très différent de celui de la chromatographie sur alumine ou autres adsorbants, est basé sur l'emploi des coefficients de partage et non sur une absorption sélective.

Déposons sur un papier-filtre de structure fine et homogène, une goutte de deux ou plusieurs substances en solution, puis après dessiccation, plongeons ce papier dans un mélange de solvants. Le liquide va imbiber progressivement le papier par capillarité et lorsqu'il rencontrera les substances déposées sur ce dernier, les entraînera avec lui. Mais cet entraînement est sélectif, de telle sorte que le déplacement de chaque substance étant différent, celles-ci seront séparées les unes des autres et pourront être aisément identifiées en pulvérisant sur le papier un réactif convenable, qui révèle la position atteinte par chacune d'elles. Pour les colorants, une telle révélation est inutile, sauf dans des cas spéciaux, que nous verrons plus tard.

La chromatographie sur papier peut se faire *per ascensum* (comme décrit ci-dessus), elle peut être descendante, en faisant descendre le solvant et peut s'effectuer en deux dimensions.

Cette dernière façon d'opérer consiste à développer le papier avec un premier solvant, à le sécher, puis avec un deuxième solvant, à développer dans une direction perpendiculaire à la première.

En 1948, L. Ruter ⁽³³⁾ a décrit pour la première fois la chromatographie circulaire sur papier, dont les détails ont été publiés en 1950 ⁽³⁴⁾. Elle consiste à obtenir des bandes concentriques, sur un papier-filtre de forme circulaire placé entre deux plaques de verre dont l'une est percée au centre d'un orifice pour l'arrivée du solvant de développement.

Si la chromatographie descendante permet la séparation des substances à faible R_F (rapport des distances parcourues par la substance et par le solvant) la chromatographie ascendante est plus simple du point de vue de l'appareillage, et peut être mise en œuvre dans n'importe quel laboratoire, en donnant d'excellents résultats.

La plupart des travaux connus sur la chromatographie des colorants sur papier, ont été faits par la méthode ascendante ; c'est cette méthode que nous avons utilisée.

Parmi les importantes études de chromatographie sur papier des colorants on citera celles de N. R. Rao, K. H. Shah et K. V. Venkataraman ⁽³⁵⁾ qui ont séparé différents colorants acides, basiques et directs. M. Lederer ⁽³⁶⁾ a chromatographié des indicateurs et des

⁽³³⁾ L. RUTER, *Nature*, 1948, **161**, 435.

⁽³⁴⁾ L. RUTER, *Analyst*, 1950, **75**, 37.

⁽³⁵⁾ N. P. RAO, K. H. SHAH et K. VENKATARAMAN, *Current Sci. (India)*, 1950, **19**, 149.

⁽³⁶⁾ M. LEDERER, *Science*, 1950, **112**, 504.

colorants dérivés de l'acridine ⁽³⁷⁾, M. Zahn ⁽³⁸⁾ a analysé des colorants pour laine ; G. Seris ⁽³⁹⁾ a chromatographié des colorants alimentaires en employant la chromatographie sur papier et celle sur colonne. D. H. Tilden a publié en 1952 ⁽⁴⁰⁾ une liste de 27 solvants différents qu'il a employés pour l'identification des colorants alimentaires. Plus tard ⁽⁴¹⁾ Tilden a comparé par la spectrophotométrie les courbes d'absorption des colorants isolés par chromatographie et celles des colorants connus et a trouvé qu'elles sont identiques.

G. Berile, M. Stein et E. Pascucci ⁽⁴²⁾ ont chromatographié 19 colorants alimentaires. En 1953, Y. Ishida, N. Inagaki, A. Shiota et R. Watanabe ⁽⁴³⁾ ont chromatographié et identifié différents colorants alimentaires solubles dans l'eau.

J. R. A. Anderson et E. C. Martin ⁽⁴⁴⁾ ont chromatographié 36 colorants alimentaires et essayé d'établir une relation entre la structure des colorants monoazoïques et la valeur du R_F .

Paul Jax et H. Aust ⁽⁴⁵⁾ ont chromatographié des colorants employés pour la coloration du beurre et du fromage. H. Thaler et G. Sommer ⁽⁴⁶⁾, suggèrent un solvant standard pour tous les groupes de colorants : 2 p. 100 de citrate de sodium dans une solution de 5 p. 100 d'ammoniaque. G. Panopoulos et J. Megalidoikomos ⁽⁴⁷⁾ ont examiné la coloration artificielle du caviar rouge par l'amarante. J. Mouselise et D. Miranda ⁽⁴⁸⁾ ont chromatographié des matières colorantes artificielles dans des confitures, en employant un papier préalablement traité avec CO_3Ca .

I. Saenz Lascano Ruiz a publié en 1956 ⁽⁴⁹⁾ une étude sur l'extraction et l'identification des colorants incorporés aux aliments, en utilisant les chromatographies circulaire et ascendante.

Le même auteur a publié en 1946 et 1948 ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾, des travaux sur la séparation analytique de mélanges de colorants synthétiques alimen-

⁽³⁷⁾ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 1952, **6**, 267.

⁽³⁸⁾ H. ZAHN, *Textil Praxis*, 1951, **6**, 127.

⁽³⁹⁾ G. SERIS, *Ann. fals. et fraudes*, 1952, **45**, 110.

⁽⁴⁰⁾ D. H. TILDEN, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 1952, **35**, 423.

⁽⁴¹⁾ D. H. TILDEN, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 1954, **37**, 812.

⁽⁴²⁾ G. BERILE, A. M. STEIN et PASCUCCI, *Ind. Ital. Conserve*, 1952, **27**, 152.

⁽⁴³⁾ Y. ISHIDA, N. INAGAKI, A. SHIOTA et R. WATANABE, *J. Pharm. Soc. Japon*, 1953, **73**, 736.

⁽⁴⁴⁾ J. R. R. ANDERSON et E. C. MARTIN, *Ann. Chim. Acta*, 1953, **8**, 530.

⁽⁴⁵⁾ PAUL JAX et HELLMUT, *Aust. Milchwiss. Ber.*, **145**, 89.

⁽⁴⁶⁾ H. THALER et G. SOMMER, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.*, 1953, **97**, 345.

⁽⁴⁷⁾ G. PANOPOULOS et J. MEGALDOIKOMOS, *Chim. Anal.*, 1954, **36**, 68.

⁽⁴⁸⁾ J. MOUSELISE et D. MIRANDA, *Ind. agr. et aliment.* (Paris), 1954, **71**, 223.

⁽⁴⁹⁾ SAENZ LASCANO RUIZ, *Ann. fals et fraudes*, nos 571-572, 315-331.

⁽⁵⁰⁾ SAENZ LASCANO RUIZ, *Ind. Parfumerie*, 1946, **1**, 187.

⁽⁵¹⁾ SAENZ LASCANO RUIZ, *Chimie et Industrie*, 1946, **56**, 198.

⁽⁵²⁾ SAENZ LASCANO RUIZ, PAUL CHAUVIN et H. MOUREU, *Actualités Scientifiques et Industrielles*, n° 1046, 1948.

taires, en utilisant la chromatographie sur colonne avec différents adsorbants.

Nous-même, en 1952 ⁽⁵³⁾ avons adopté la méthode d'analyse chromatographique sur papier pour l'étude des traits d'encre de textes manuscrits.

Les gouttes de colorants obtenues à partir de traits d'encre d'origines différentes étaient chromatographiées simultanément ; la position des spots obtenus et la couleur respective des différentes taches permettaient une comparaison facile des encres.

Dans ces essais les spots présentaient souvent des traînées ; ils étaient allongés. La détermination du R_F était douteuse. Ils nous permettaient cependant de différencier des encres d'origine et de composition différentes, même si nous n'étions pas capable d'identifier le colorant utilisé.

Pour que la chromatographie devienne une méthode d'analyse des matières colorantes, il fallait chercher dans quelles conditions expérimentales il était possible d'avoir pour chaque colorant un spot net, sans queue, dont le R_F serait bien établi.

C'est ce problème que nous avons tenté de résoudre et qui fait l'objet de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Chromatographie des colorants appartenant à des familles différentes.

Dans cette première partie de notre travail, nous étudierons les colorants pris isolément en solution.

Nous allons tout d'abord indiquer le mode opératoire très simple que nous avons utilisé.

Mode opératoire. — Nous avons adopté la méthode chromatographique ascendante et choisi après plusieurs essais, le papier Arche 302 (de préférence au papier Arche 301 et Whatman n° 1).

Pour l'étude simultanée de deux ou trois gouttes de colorants, nous découpons le papier en une bande de 30 cm de long et 5 cm de large, au bas de laquelle nous déposons le long d'une ligne horizontale au crayon, à 2 cm au-dessus du bord étroit et au moins à 1 cm des côtés, une goutte de chaque solution étudiée, en ayant soin de laisser un intervalle de

⁽⁵³⁾ Charles SANNIÉ et Zeev MOLOSTER, *Revue de Criminologie et de Police technique*, 1952, 6, n° 2.

2 cm entre chaque goutte. A l'aide d'une pince en acier inoxydable *c* (fig. 1) ou plus simplement avec deux petits crochets fixés dans le bouchon, la bande *g* est suspendue dans une large éprouvette sans bec *a* à laquelle s'adapte le bouchon *b*. Celui-ci est traversé par un entonnoir cylindrique *d* à robinet et par un tube simple à robinet *e*. On fait

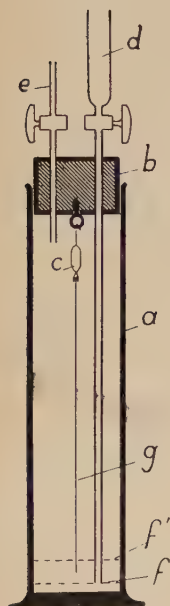


Fig. 1.

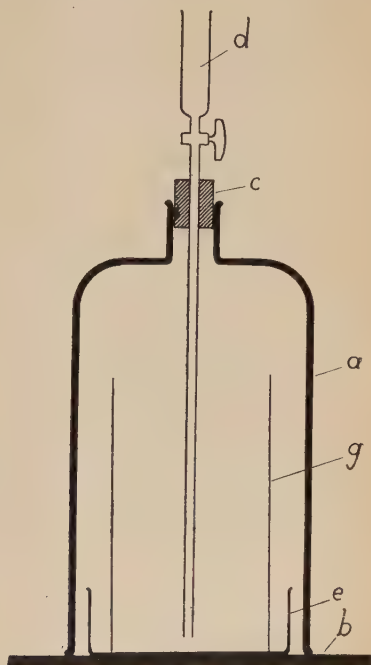


Fig. 2.

pénétrer par l'entonnoir une quantité de solvant *f*, insuffisante pour atteindre le papier.

On laisse ainsi l'atmosphère de l'éprouvette et le papier se saturer des vapeurs du solvant (mais ce n'est pas indispensable), puis on ajoute de nouveau du liquide, de telle sorte que le papier soit immergé sur une hauteur d'environ 5 mm (fig. 1), les taches devant rester au moins à 5 ou 10 mm au-dessus de la surface du solvant. Quand le liquide est mis en contact avec le bord inférieur du papier, il monte lentement par capillarité, en entraînant, plus ou moins avec lui, les colorants des taches.

Pour des essais simultanés sur plusieurs colorants, l'appareil le plus pratique est constitué par une cloche *a* en verre (fig. 2), d'un diamètre

pouvant atteindre 30-40 cm, dont le bord inférieur rodé s'adapte à une plaque de verre rodée *b*. L'ouverture supérieure est obstruée par un bouchon en liège *c* à travers lequel passe un entonnoir cylindrique *d* dont la longue tige descend presque jusqu'au fond de la cloche. Le fond de celle-ci est occupé par un large cristalliseur *e*, occupant presque toute la surface de ce fond. Les dimensions de la feuille de papier dépendent de celles de la cloche.

On pourra utiliser pour cette opération une feuille du format 40×30 cm, à bords coupés net. A 3 cm environ de son grand bord (40 cm) on trace un trait de crayon, parallèle à ce bord ; sur ce trait on marque au crayon des points tous les 2 cm environ ; c'est là que devront être déposées les gouttes, à l'aide d'une micropipette ; les deux points extrêmes doivent être au moins à 3 cm des bords verticaux.

Les gouttes de solution des colorants que l'on étudie sont ensuite déposées sur les repères situés le long de la ligne tracée au crayon, puis les taches sont séchées. La feuille de papier-filtre est alors transformée en cylindre par un agrafage avec des fils de cuivre, en ayant soin d'éviter que les bords du papier se touchent. Le cylindre ainsi formé est posé dans le cristalliseur disposé au fond de la cloche, de telle sorte que le papier ne touche pas la paroi verticale de ce cristalliseur (*g* fig. 2).

On peut ainsi introduire par l'entonnoir cylindrique la quantité de liquide nécessaire pour baigner le pied du cylindre de papier.

Sil'on désire saturer auparavant l'atmosphère de la cloche en vapeurs acides ou alcalines, on peut disposer dans le cristalliseur un vase plus petit renfermant de l'acide acétique ou chlorhydrique, ou de l'ammoniaque.

Les groupes suivants de colorants ont été étudiés :

Colorants nitrosés.

Colorants nitrés.

Colorants azoïques.

Colorants pyrazoloniques.

Colorants du diphenylméthane.

Colorants du triphenylméthane.

Colorants dérivés du xanthène.

Colorants dérivés de l'acridine.

Colorants dérivés de la quinoléine.

Colorants thiazoliques.

Colorants oxaziniques.

Colorants thiaziniques.

Colorants aziniques.

Nous travaillons avec des solutions de colorants dont la concentration varie entre 0,1-0,25 p. 100 et qui ont été préparées en dissolvant le colorant dans l'eau distillée bouillante. Les colorants solubles dans l'alcool ont été dissous dans ce dernier, à froid.

Nous pouvons utiliser des concentrations plus faibles, la limite étant imposée par la coloration de la solution. Dans tous les cas le R_F reste identique, même si on arrive à avoir 1 à 2,5 millièmes de milligramme de colorant dans la tache.

Pour chaque groupe de colorants, nous avons étudié un très grand nombre de solvants, mais dans la suite de l'exposé nous ne considérerons que ceux qui ont donné les meilleurs résultats.

Les résultats obtenus seront relatés sous forme de tableaux ; la signification des abréviations et expressions employées est la suivante :

Colorant : nom du colorant.

S : le numéro qui correspond aux « Farbstofftabellen » de G. Schultz, 1931, 1932, 1934, 1939.

R : le numéro qui correspond au « Colour Index » de F. M. Rowe, 1924, 1928.

Solvant : numéro du solvant employé si on en utilise plusieurs pour un même groupe de colorants.

R_F : le rapport entre la distance parcourue par la tache (centre de la tache) et la distance parcourue par le front du solvant.

Ciba : Société pour l'industrie chimique, à Bâle.

Francolor : Etablissement Francolor, Paris.

St.-Denis : Société Anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis.

Kuhlman et R. A. L. : Etablissements Kuhlman.

Kalle : Kalle et Co., Aktiengesellschaft in Biebrich a. Rh.

(Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, Creil, Oise).

M. L. B. : Farbwerke vorm. Meister Lucius Bruning im Höchst a. Main.

Bayer : Leipziger Anilinfabrik Bayer et Kegel in Furstenberg a. Oder.

S. M. C. : Société des matières colorantes de St.-Denis.

Pour les colorants de chaque groupe étudié, nous indiquerons successivement :

- la formule générale,
- le mode de formation de certains colorants,
- le nom de ceux que nous avons étudiés et dont les échantillons furent pour la plupart mis gracieusement à notre disposition par les fabricants eux-mêmes,
- enfin, le résultat de notre étude chromatographique.

Ces résultats mis sous forme de tableaux mentionnent :

- l'origine des échantillons utilisés,
 - la concentration du colorant,
 - le solvant utilisé,
 - la durée de la chromatographie,
 - le R_F de la tache obtenue (spot),
 - la couleur de la tache en lumière ordinaire et en lumière ultra-violette filtrée de Wood :
1. avant la chromatographie,
 2. après la chromatographie,

dans ce dernier cas il sera fait mention du changement de couleur après traitement par NaOH à 10 p. 100 et HCl à 10 p. 100.

Nous avons présenté les photographies de certains chromatogrammes, les unes ont été faites en lumière ultra-violette de Wood, les autres en lumière ordinaire.

Dans la première série, les taches des colorants sont visibles grâce à leur fluorescence; la deuxième série ayant été faite sur film orthochromatique, à cause de la faible intensité des couleurs, seuls les contours des taches, retracés au crayon, apparaissent.

L'échelle de réduction photographique est variable selon les dimensions de chaque chromatogramme. Pour la commodité de la présentation, nous avons adopté le format 9×12 .

Colorants nitrosés. — Nous avons chromatographié le vert solide F (S-5, R-5).

Concentration du colorant : 0,2 p. 100. Les solvants employés :

1. Butanol sat. d'eau
2. Butanol sat. d'eau 95 cm³
Acide acétique pur 5 »

L'addition de 5 cm³ d'acide acétique au butanol saturé d'eau ne provoque aucun changement dans le chromatogramme sauf pour le R_F qui a sensiblement augmenté. La netteté du spot reste la même.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Vert Kition F (Ciba)	5	5	1	1,30 h	0,44	Vert	Bleu verdâtre	Verdâtre	Bleu	Incolore	Verdâtre
Id.	Id.	Id.	2	Id.	0,67	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.

Colorants nitrés. — Nous avons chromatographié les colorants suivants :

Jaune de Martius (S-18 R-19). *Acide picrique* (S-9 R-7). *Jaune naphтол S* (S-19 R-10). *Jaune naphтол NS*, le même que le précédent.

Concentration des colorants : 0,2 p. 100. Solvant employé :

1. Ethanol 80 cm³
H₂O 15 »
Ac. acétique pur 5 »

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Jaune de Martius	18	9	1	7 h	0,88	Jaune	Brun foncé	Jaune faible	Invisible	Jaune	Incolore
Acide picrique	9	7	1	<i>Id.</i>	0,85	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	Brun	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Jaune naphthol S (Ciba)	19	10	1	<i>Id.</i>	0,58	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	Invisible	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Jaune naphthol NS (Kuhlman)	19	10	1	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

Le jaune naphthol S et le jaune naphthol NS (Kuhlman) ont donné le même R_F (0,58).

Tous les spots sont nets et ne présentent aucune queue.

Colorants azoïques. — Nous avons chromatographié plus d'une vingtaine de colorants, parmi lesquels des néolanes qui sont des complexes métallifères 1 : 1 (pour chaque molécule de colorant, 1 atome de chrome) et des colorants oracète, orasol et au gras qui sont pour la plupart des azoïques mais qui peuvent être aussi des anthraquinoniques.

Nous avons employé trois solvants différents :

1. H ₂ O	60 cm ³
Ale. isopropylique	30 "
Ac. acétique pur	5 "
2. Alcool propylique	50 "
H ₂ O	30 "
Ammoniaque	20 "
3. H ₂ O	60 "
Ale. éthylique	25 "
Acétate d'éthyle	15 "

Le solvant 3 est valable seulement pour les colorants oracète, orasol et au gras.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Brun néo-lane GRM (Ciba)			I	1,30 h	0,81	Brun	Brun foncé	Brun clair	Brun foncé	Brun rougeâtre	Brun
Vert néo-lane BF (Ciba)			I	1,30 h	0,62	Vert	Vert	Verdâtre	Bleuâtre	Vert	Vert
Vert néo-lane BF (Ciba)			I	5 h	0,53	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Rose néo-lane BE (Ciba)			I	1,30 h	0,65		Rougeâtre	Rose violacé	Rose	Rose	Rose
Rose néo-lane BE (Ciba)			I	5 h	0,44	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Orange Kiton solide G (Ciba)	39	27	I	1,30 h	0,86	Orange	Brun orangé	Orange	Orange foncé	Violet pâle	Orange
Méthyl orange	176	142	I	1,30 h	0,70	Jaune	Brun	Rose	Orange	Jaune	Rouge foncé
Ponceau PR (Francolor)			I	1,30 h	0,83	Rose lilas	Rouge foncé	Jaune	Jaune foncé	Orange	Rose
Rouge néo-lane BRE (Ciba)			I	1,30 h	0,82	Rose lilas	Rouge foncé	Rouge brun	Rose	Rose jaunâtre	Rose
Rouge néo-lane BRE (Ciba)			I	5 h	0,78	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Jaune néo-lane BE (Ciba)			I	1,30 h	0,96	Jaune	Jaune brunâtre	Jaune	Jaune	Jaune	Jaune
Bleu néo-lane 2R (Ciba)			I	1,30 h	0,51	Bleu	Bleu foncé	Bleuâtre	Bleuâtre	Violet	Bleu

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Rouge Kition solide G double conc. (Ciba)	40	31	1	1,30 h	0,68	Rouge	Rouge foncé	Rouge	Rouge violacé	Jaune	Rouge foncé
Chrysoïdine J (Francolor)	27	20	2	7,50 h	0,90	Orange	Faible orange	Jaune orange	Faible orange	Jaune	Brunâtre
Rouge chlorantine 8 BN (Ciba)	425	436	2	7,50 h	0,49	Rose violacé	Rouge violacé	Rose clair	Invisible	Rose	Rose
Brun Bismark R. A. L.	318	331	2	7,50 h	0,26 0,67	Brun	Brun foncé	Brunâtre <i>Id.</i>	Brunâtre <i>Id.</i>	Brun jaunâtre	Brun
Crocéine brillante (Francolor)	539	252	2	7,50 h	0,95	Rouge	Rouge foncé	Rose	Rose violacé	Violacé	Rouge
Naphtol 3B (Francolor)	604	115	2	7,50 h	0,45 0,74	Bleu	Bleu foncé	Bleuâtre <i>Id.</i>	Invisible <i>Id.</i>	Bleu violacé	Bleu violacé

Dans le tableau ci-dessus on peut voir que la durée de la chromatographie a une grande influence sur le R_F. Les chromatogrammes du vert néolane, rose néolane et rouge néolane ont été faits exactement dans les mêmes conditions. Seul le temps a varié : 1,30 h et 5 heures.

Dans les trois cas le R_F a diminué avec l'accroissement du temps.

Le brun Bismark chromatographié, présente deux spots très nets, avec deux R_F différents : 0,26 et 0,67.

Le noir naphtol 3B, lui aussi donne deux spots : R_F — 0,45 et 0,74 dont l'un (0,45) est d'intensité très faible, mais peut être vu par transparence du papier.

La chromatographie des colorants orasol, oracète et au gras, a présenté beaucoup de difficultés. Un grand nombre d'essais ont été faits avec différents solvants, mais dans tous les cas, les colorants ont fait des traînées ou ont monté jusqu'au front du solvant.

Un mélange de 60 cm³ d'eau avec 40 cm³ d'alcool éthylique a donné les premiers résultats satisfaisants, mais le solvant 3 a donné les meilleurs résultats.

Nous présentons ci-dessous les photographies, en lumière normale, des chromatogrammes des colorants orasol, oracète et au gras.

Durée des chromatographies : 2,15 h (fig. 3) et 6 heures (fig. 4).

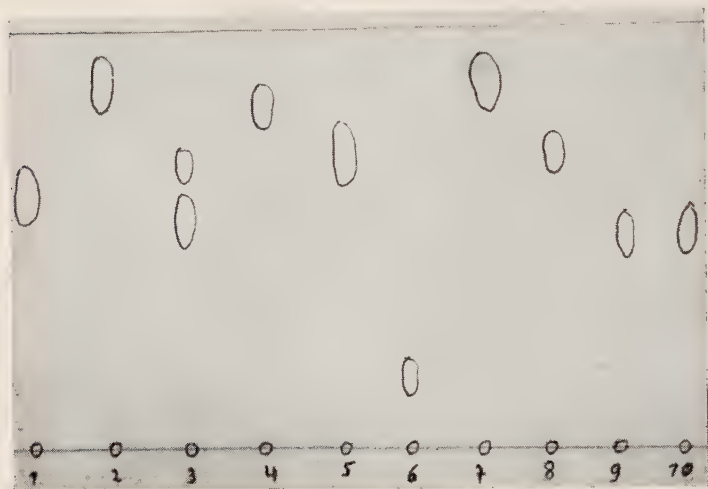


Fig. 3.

Les colorants sont numérotés de 1 à 10 dans l'ordre suivant :

1. Jaune au gras R.
2. Jaune orasol GRW.
3. Brun au gras 6577N.
4. Orange orasol 2RW.
5. Violet orasol 3R.
6. Rouge au gras 7B.
7. Rouge orasol B.
8. Violet oracète R.
9. Bleu au gras B.
10. Rubis oracète R.

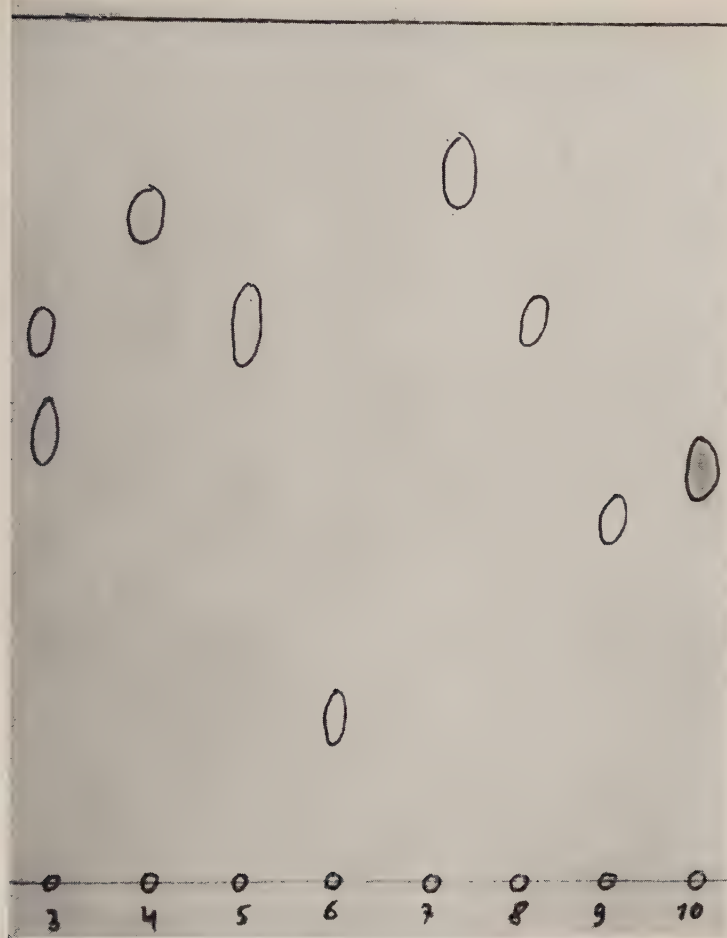


Fig. 4.

Nous présentons ensuite une photographie (fig. 5) toujours en lumière normale, d'un chromatogramme qui a été obtenu au bout de 5,10 h. Elle montre :

(a) Sept colorants qui ont été chromatographiés séparément.

1. Rouge au gras 7B.
2. Bleu au gras B.
3. Jaune au gras R.
4. Violet orasol 3R.
6. Jaune orasol GRW.
7. Rouge orasol B.

- (b) Quatre colorants mélangés : 1 + 2 + 3 + 6.
- (c) Trois colorants mélangés : 1 + 2 + 3.
- (d) Quatre colorants mélangés : 1 + 2 + 3 + 6.
- (e) Sept colorants séparément : comme au-dessus.
- (f) Quatre colorants mélangés : 1 + 2 + 3 + 6.
- (g) Quatre colorants mélangés : 1 + 2 + 3 + 6.

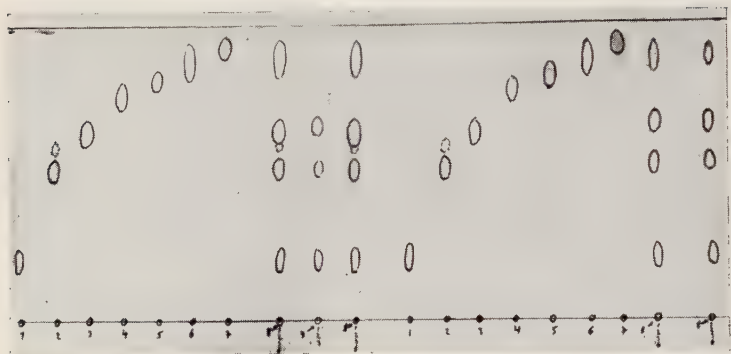


Fig. 5.

Ce chromatogramme montre une fois de plus que les colorants chromatographiés en mélange ou séparément, se comportent toujours de la même façon, donnent toujours les mêmes R_F , quand ils sont traités avec le même solvant et dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme dans le cas précédant la plupart des R_F diminuent avec l'accroissement du temps, mais les différences sont moins marquées.

Tous les spots sont très nets.

Le colorant brun au gras 6577NN, présente deux spots : un de couleur brune (R_F 0,54) et l'autre de couleur jaune (R_F 0,67).

Le violet orasol 3R et le violet oracète R ont deux R_F très proches l'un de l'autre (0,67 et 0,68).

Le colorant orange orasol 2RW qui a un R_F 0,81 après une durée de 2,15 h et un R_F 0,78 après 6 heures, a aussi dans les deux cas une coloration orangée faible qui demeure sur le point de repère.

Le jaune orasol GRW et rouge orasol B, ont tous les deux le même R_F (0,87) après 2,15 h, mais se séparent nettement après 4,50 h (R_F 0,85 et 0,88) (voir fig. 3 et 4, numéros 9 et 10).

Il y a des changements appréciables de la couleur quand on traite les spots des colorants jaune au gras R, violet oracète R, bleu au gras B et rubis oracète R, avec la soude aqueuse à 10 p. 100 et avec l'acide chlorhydrique à 10 p. 100.

Le jaune au gras qui reste toujours jaune en le touchant avec NaOH, devient rouge avec HCl. Le violet oracète R devient rose avec HCl. Le bleu au gras devient violet et le rubis oracète qui devient brun avec NaOH est de couleur rouge bordeaux avec HCl.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Jaune au Gras R (Ciba)				3 2,15 h	0,59	Jaune	Brun	Jaune	Jaune bleuâtre	Jaune	Rouge
Jaune Orasol GEW (Ciba)				3 2,15 h	0,87	Jaune foncé	Brun	Jaune	Jaune bleuâtre	Jaune	Jaune
				3 4,30 h	0,85	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Brun au Gras 6577NN (Ciba)				3 2 15 h	0,54	Brun	Rouge violacé	Brun	Brun bleuâtre	Brun clair	Brun
					0,67			Jaune			
				3 6 h	0,52						
					0,64						
Orange Orasol 2R W (Ciba)				3 2,15 h	0,81	Orange	Orange foncé	Orange	Orange bleuâtre	Orange	Orange
Violet Orasol 3R (Ciba)				3 2,15 h	0,67	Violet	Violet foncé	Violet	Violet bleuâtre	Violet	Violet
				3 6 h	0,65	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Rouge au Gras 7B (Ciba)				3 2,25 h	0,16	Rouge violacé	Violet	Violet	Rose violacé	Violacé	Violacé
Rouge Orasol B (Ciba)				3 2,15 h	0,87	Rouge brunâtre	Rouge très foncé	Rose	Rose	Rose violacé	Rose
				3 4,50 h	0,88						
				3 6 h	0,84						
Violet Oracète R (Ciba)				3 2,15 h	0,68	Violet	Violet foncé	Violet	Violet bleuâtre	Violet	Rose
				6 h	0,65	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Violet au Gras B (Ciba)				3 2,15 h	0,50	Bleu	Bleu foncé	Bleuâtre	Bleuâtre	Bleu	Violet
				3 6 h		<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Rubis Oracète R (Ciba)				3 2,15 h	0,52	Brun rougeâtre	Violet très foncé	Rouge	Rose	Brun	Rouge bordeaux
				3 6 k	0,48	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Ip.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

Colorants pyrazoloniques. — Nous avons chromatographié :

Jaune Kiton solide 3GL (S-748 R-645). *Jaune Kiton S* (S-735 R-637). *Flavazine L* (S-732 R-636). *Flavazine S* (S-735 R-637). *Tartrazine N* (S-737 R-640).

Concentration des colorants : 0,2 p. 100. Le solvant employé :

1. Butanol	50 cm ³
Ethanol	25 »
H ₂ O	20 »
Acide formique	5 »

Le jaune Kiton S (Ciba) et le flavazine S (M. L. B.) ont donné exactement le même R_F : 0,50 après 4 heures et 0,43 après 5,15 h. Tous les deux ont la même constitution chimique et correspondent au numéro 735 dans les tables de Schultz.

Nous avons aussi chromatographié simultanément un mélange de 5 colorants et chacun des 5 séparément. On a obtenu une très belle séparation du mélange des 5 colorants dont les R_F successifs correspondent exactement au R_F des colorants chromatographiés séparément.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R_F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Jaune Kiton solide 3GL (Ciba)	748	645	I	4 h	0,90	Jaune	Brun violacé	Jaune	Fl. brunâtre	Jaune	Jaune
				5,15 h	0,86	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Jaune Kiton S (Ciba)	736	637	I	4 h	0,50	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Jaune
				5,15 h	0,43	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Flavazine L (M. L. B.)	732	636	I	4 h	0,76	Jaune	Brun violacé	Jaune	Fl. brunâtre	Jaune	Jaune
				5,15 h	0,73	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Flavazine S (M. L. B.)	735	637	I	4 h	0,50	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Jaune
				5,15 h	0,43	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>
Tartrazine N (Kuhlman)	737	640	I	4 h	0,24	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Fl. orangé	Jaune	Jaune
				5,15 h	0,17	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

Un autre solvant, mais moins efficace a été celui employé pour les colorants nitrosés (butanol sat. d'eau) avec addition de 3 cm³ ac. acétique pur.

Après 7 heures de chromatographie on a obtenu un R_f de 0,095 pour le jaune Kiton solide 3GL, 0,00 pour la tartrazine, 0,04 pour le jaune Kiton S, 0,39 pour la flavazine L et 0,04 pour la flavazine S.

Avec ce solvant le R_f des différents colorants est resté inférieur à celui qui avait été obtenu avec le solvant 1, et la tartrazine n'a pas bougé de son point de repère.

Tous les spots sont très nets sur notre chromatogramme, sans aucune queue, et fluorescent dans l'ultra-violet.

Nous présentons ci-dessous les photographies de deux chromatogrammes obtenus avec le solvant 1.

La figure 6 représente la photographie en ultra-violet des 5 colorants chromatographiés séparément.

Durée de la chromatographie : 5,15 h.



Fig. 6.

La figure 7 représente la photographie en lumière normale des 5 colorants chromatographiés tout d'abord mélangés, puis pris séparément. Durée de la chromatographie : 4 heures.

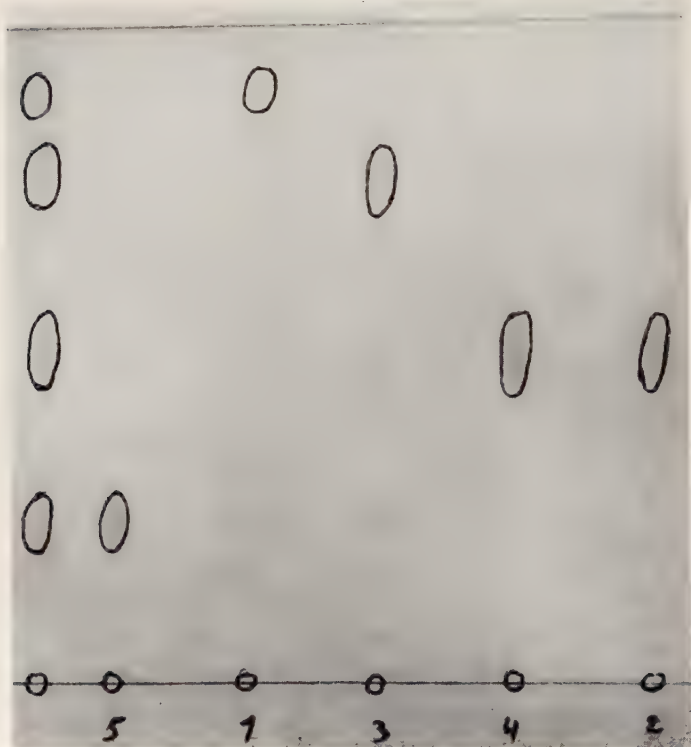


Fig. 7.

Les numéros mentionnés dans les chromatogrammes correspondent aux colorants suivants :

1. Jaune Kiton solide 3GL.
2. Jaune Kiton S.
3. Flavazine L.
4. Flavazine S.
5. Flavazine N.

Les spots 2 et 4 dans la figure 7 ayant le même R_f nous avons obtenu seulement 4 spots pour le mélange de 5 colorants.

Colorants du diphenylméthane. - Nous avons chromatographié l'auramine O (Ciba) et l'auramine N (Francolor). Tous les deux correspondent au numéro 752 de Schultz.

Solvant employé :

H ₂ O	60 cm ³
Alcool éthylique	35 »
Ammoniaque	5 »

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Auramine O (Ciba)	752	655	I	3,45 h	0,68	Jaune	Jaune-vert	Jaune	Jaune-vert	Incolore	Faible coloration jaune
				6 h	0,75	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Auramine N (Francolor)	752	655	I	3,45 h	0,68	Jaune	Jaune-vert	Jaune	Jaune-vert	Incolore	Faible coloration jaune
				6 h	0,75	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.

Comme on pouvait le prévoir, les deux colorants ont le même R_F. Tous deux donnent une fluorescence jaune dans l'ultra-violet.

Colorants du triphénylméthane. - Les colorants de ce groupe ont été les plus difficiles à chromatographier. Ce n'est qu'après avoir trouvé le solvant pour les xanthènes qui, chimiquement, se rapprochent des triphénylméthanes, et en appliquant ce même solvant aux triphénylméthanes, que nous avons réussi à obtenir de beaux spots et de belles séparations.

Mais contrairement aux dérivés du xanthène, qui peuvent être chromatographiés en solution neutre, acide ou alcaline, les triphénylméthanes ne peuvent guère l'être qu'en solution alcaline.

Nous verrons plus tard que ce solvant, avec un P_H modifié, est universel pour tous les colorants liposolubles.

C'est ainsi que nous avons pu l'appliquer avec succès aux colorants

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Bleu de Nicholson (S. M. C.)	813	704	I	5 h	0,103 0,55 0,89	Bleu du ciel <i>Id.</i> <i>Id.</i>	Fl. bleu <i>Id.</i> <i>Id.</i>	Bleu <i>Id.</i> <i>Id.</i>	Bleu très faible <i>Id.</i> <i>Id.</i>	Rose	Bleu foncé
Bleu Victoria NB (Kuhlman)	822	729	I	5 h	0,23	Bleu	Bleu foncé	Bleu	Bleu	Rose violacé	Olive verdâtre
Violet 5BO (Ciba)	786		I	5 h	0,53	Violet	Violet	Violet	Violet	Violet faible	Jaune
Vert malachite J3E (Francolor)	754	657	I	5 h	0,69	Vert	Vert	Vert	Vert bleuâtre	Incolore	Jaunâtre
Fuchsine diamant (Ciba)	780	677	I	5 h	0,79	Rouge violacé	Rouge violacé	Rouge violacé	Rouge violacé	Incolore	Jaunâtre
Violet benzyle 4B (Ciba)	805	697	I	5 h	0,95	Violet faible	Violet faible	Violet faible	Violet faible	Incolore	Incolore
Bleu Victoria B (Ciba)	822	729	I	5 h	0,23	Bleu	Bleu foncé	Bleu	Bleu	Brun violacé	Olive verdâtre
Violet Kiton 10B (Ciba)	804	699	I	5 h	0,98	Violet bleuâtre	Violet bleuâtre	Bleuâtre	Violet bleuâtre	Violet bleuâtre	Incolore
Vert brillant cristaux (Francolor)	760	662	I	5 h	0,26	Vert	Vert	Vert	Violet bleuâtre	Incolore	Incolore
Violet benzyle 5BN (Ciba)	806	698	I	5 h	0,95	Violet	Violet foncé	Violet	Violet faible	Incolore	Bleu clair
Grenadine R (S. M. C.)	780	677	I	5 h	0,79	Rouge violacé	Rouge	Rouge violacé	Rouge violacé	Incolore	Jaunâtre

thiazoliques, orasol, oracète, au gras, aux rouges à lèvres et aux stylos à billes.

Nous avons chromatographié les colorants suivants :

1. *Bleu de Nicholson* (S-813 R-704).
2. *Bleu Victoria NB* (S-822 R-729).
3. *Violet 5BO* (S-786).
4. *Vert malachite 3JE* (S-754 R-657).
5. *Fuchsine diamant* (S-780 R-677).
6. *Violet benzyle 4B* (S-805 R-697).
7. *Bleu Victoria B* (S-882 R-729).
8. *Violet Kiton 10B* (S-804 R-699).
9. *Vert brillant cristaux* (S-760 R-662).
10. *Violet benzyle 5BN* (S-806 R-698).
11. *Grenadine R* (S-780 R-677).

Concentration des colorants : 0,1 p. 100. Solvant employé :

1. H ₂ O	60 cm ³
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
Ammoniaque	3 »

Le bleu Victoria NB et le bleu Victoria B, représentent un seul colorant, mais préparés par deux maisons différentes. Ils ont le même R_F (0,23) et tous les deux laissent sur le point de repère du chromatogramme, une tache bleue qui ne bouge pas durant toute la durée de la chromatographie. Une très faible traînée peut être aperçue entre le point de repère et le spot (R_F 0,23).

Au commencement de la chromatographie on aperçoit une tache de couleur bleu-violet qui se déplace, et une autre tache de couleur brune qui ne bouge pas. A la fin de la chromatographie, et après séchage, le brun devient bleu et le bleu-violet lui aussi devient bleu.

En utilisant le même solvant pour les deux colorants mais en remplaçant l'ammoniaque par 3 cm³ d'acide formique, on obtient un seul spot (R_F 0,69 après 4,30 h) et la tache du point de repère disparaît complètement. De plus, la faible traînée aperçue précédemment disparaît.

Nous présentons ci-après la photo de 11 colorants chromatographiés en lumière ordinaire (fig. 8).

Ils sont numérotés de 1 à 11 dans l'ordre mentionné ci-dessus.

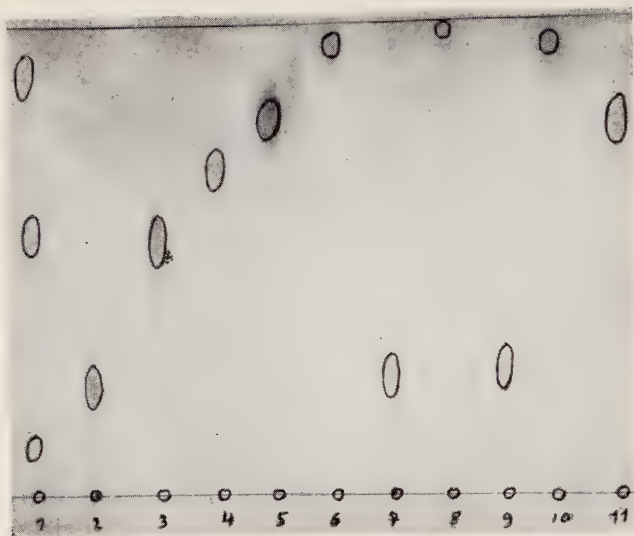


Fig. 8.

Colorants dérivés du xanthène. — Simultanément avec les xanthènes nous avons chromatographié quelques colorants vendus pour la fabrication des rouges à lèvres et des cosmétiques, à cause de leur ressemblance avec les xanthènes.

Ce sont :

l' « écarlate pour cosmétique 1542 » (Ciba),

le « rouge pour cosmétique 2542 (Ciba),

le « rouge pour lèvres 3J » (Francolor),

le « rouge pour lèvres N » (Francolor),

le « rouge pour lèvres B » (Francolor).

Nous reprendrons l'étude de ces rouges à lèvres ultérieurement, dans un autre chapitre.

Nous avons travaillé avec des solutions alcooliques dont la concentration variait de 0,1-0,25 p. 100.

Les solvants employés ont la composition suivante :

1.	H ₂ O	60 cm ³
	Alc. éthylique.	25 »
	Acétate d'éthyle	12 »
	Ammoniaque	3 »
2.	H ₂ O	60 »
	Alc. éthylique.	25 »
	Acétate d'éthyle	12 »
	Ac. formique	3 »

La plupart des colorants chromatographiés avec le solvant 2 deviennent invisibles au cours de la chromatographie et même après séchage du papier. Ils réapparaissent après traitement à l'ammoniaque.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R_F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Eosine DWC (Ciba)	881		I	4, 30 h	0,49	Rose	Fl. jaune vif	Rose jaunâtre	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
Rose bengale N extra	N 891	779	I	4, 30 h	0,49	Rouge violet	Fl. rouge violacé	Invisible	Fl. orange faible	Incolore	Incolore
					7,73			Rouge violacé	Fl. rouge violacé	Rose violacé	Incolore
Fluorescéine	880	766	I	4, 30 h	0,78	Jaune	Fl. vert intense	Jaune	Fl. vert intense	Jaune orange	Jaune
Phénolphthaléine	879	764	I	4, 30 h	0,92	Invisible	Invisible	Invisible	Invisible	Rouge violacé	Incolore
O-crésolphthaléine			I	4, 30 h	0,96	Id.	Id.	Id.	Id.	Violet intense	Id.

Au-dessus du spot de l'éosine, il y a une petite auréole d'une couleur plus faible que le spot même, qui est caractéristique pour toutes les éosines. Cette auréole se sépare du spot quand on emploie le solvant n° 2 donnant un R_F différent.

Le rose bengale N extra donne deux R_F : 0,49 et 0,73. Le premier spot (0,49) n'est pas visible en lumière du jour mais on l'aperçoit en lumière ultra-violette. Il correspond à l'éosine et représente sans doute un mélange de deux colorants.

De même, en observant la tache du rose bengale en lumière ultra-violette avant toute chromatographie, on peut distinguer deux couleurs : un rouge-violet au centre de la tache et tout autour, une mince auréole de couleur rose ressemblant à celle de l'éosine.

Les spots de la phénolphthaléine, de l'O-crésolphthaléine sont visibles durant toute la chromatographie, mais disparaissent et deviennent invisibles lorsque le papier est retiré du solvant.

On peut les faire réapparaître en traitant le papier avec l'ammoniaque ou avec une solution alcaline.

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Eosine JE (Poirier)				1 4,30 h	0,54	Rose violacé	Fl. orangé	Rose	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2 4,30 h	0,77			Rose	Fl. rose jaunâtre		
					0,84			Rose pâle	Fl. jaune faible		
Eosine 499 exempt de sel (Ciba)				1 4,30 h	0,54	Rose	Fl. jaune vif	Rose	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2 4,30 h	0,77			Rose	Fl. rose jaunâtre		
					0,84			Rose pâle	Fl. jaune faible		
Eosine DWC (Ciba)	881			1 4,30 h	0,54	Rose	Fl. jaune vif	Rose jaunâtre	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2 4,30 h	0,77			Rose	Fl. rose jaunâtre		
					0,84			Rose pâle	Rose jaunâtre		
Rose bengale N extra	891	779		1 4,30 h	0,54	Rouge violet	Fl. violacé	Invisible	Fl. orangé faible	Incolore	Incolore
					0,82			Rouge violacé	Fl. rouge violacé	Rose violacé	Incolore
				2 4,30 h	0,77			Invisible	Fl. rose violacé		
Ecarlate pour cosmétique 1542 (Ciba)					0,28			Rouge violacé	Fl. rose violacé		
				1 4,30 h	0,54	Orange	Fl. orangé	Invisible	Fl. rose pâle	Incolore	Incolore
					0,66			Brunâtre	Fl. jaune verdâtre	Rose	Jaune

Colorant	S	R	Solvant	Durée de la chromatographie	R _F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
						en lumière du jour	en ultra-violet	en lumière du jour	en ultra-violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Ecarlate pour cosmétique 1542 (Ciba)					0,78			Jaunâtre	Fl. bleuâtre	Rose	Jaune
				2 4,30 h	0,77			Rose pâle	Fl. rose pâle		
					0,88			Brunâtre	Fl. jaune verdâtre	Rose	Jaune
Rouge pour cosmétique 2542 (Ciba)				1 4,30 h	0,73	Rouge violacé	Fl. orangé	Invisible	Fl. rose violacé	Incolore	Incolore
					0,86			Rouge violacé	Fl. rouge violacé vif		
				2 4,30 h	0,59			Invisible	Fl. rose violacé	Incolore	Incolore
					0,35			Rose violacé	Fl. rouge violacé vif	Rose	Incolore
Eosine J extra (St. Fons)		768		1 4,30 h	0,54	Rose	Fl. rose	Rose pâle	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2 4,30 h	0,77			<i>Id.</i>	Fl. rose jaunâtre		
					0,84			Invisible	Fl. jaune faible		
Eosine JJF (Manufacture Lyonnaise)		763		1 4,30 h	0,54	Rose	Fl. rose	Rose pâle	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2	0,77			<i>Id.</i>	Fl. rose jaunâtre		
					0,84			Invisible	Fl. jaune faible		
Laque d'Eosine				1 4,30	0,54	Rose	Fl. rose	Rose pâle	Fl. jaunâtre	Rose	Incolore
				2 4,30 h	0,77			<i>Id.</i>	Fl. rose	Rose	Incolore

Avec le solvant n° 1, les spots de l'éosine se trouvent presque au milieu de la distance séparant les points de repère et le front du solvant. Avec le solvant n° 2, les spots montent plus haut et se séparent en deux, donnant deux R_F différents.

La fluorescence des éosines dans l'ultra-violet varie aussi avec le solvant. Elles sont beaucoup plus roses quand on chromatographie avec le solvant n° 2 (en solution acide).

Etant donné que nous avons obtenu pour toutes les éosines le même R_F (dans les mêmes conditions opératoires) nous pouvons conclure que la présence d'halogènes ou de dérivés nitrés, méthylés ou éthylés ne modifie pas le R_F .

L'influence du solvant sur le rose bengale N et le « rouge pour cosmétique 2542 » est très caractéristique.

Avec le solvant n° 1, le rose bengale N donne deux spots : l'un, invisible en lumière du jour mais visible dans l'ultra-violet (R_F 0,54) — correspondant à celui des éosines — le deuxième, coloré en rouge violacé (R_F 0,82).

Avec le solvant n° 2, le spot invisible monte encore une fois à la hauteur des éosines (R_F 0,77) et le deuxième spot rouge violacé ne le dépasse pas comme avec le solvant n° 1, mais au contraire, il reste beaucoup plus bas.

Le même phénomène se produit avec le rouge pour cosmétique 2542.

Les deux solvants donnent deux spots pour chaque colorant : l'un visible, l'autre invisible.

Avec le solvant n° 1, le spot invisible est au-dessous du visible, avec le solvant n° 2, la position des deux spots est inversée.

L'écarlate pour cosmétique 1542 se sépare en trois spots avec le solvant n° 1, l'un d'eux correspondant à celui des éosines.

Avec le solvant n° 2, il se sépare en deux spots, plus colorés que dans le premier cas, l'un d'eux correspondant également à celui des éosines.

Il n'y a aucun doute que chacun des deux colorants « pour cosmétiques » est un mélange de colorants qui contiennent aussi des éosines.

Nous avons aussi chromatographié trois différents colorants « pour rouge à lèvres » (Francolor) simultanément avec une fluorescéine, une érythrosine B, une éosine et une rhodamine B.

L'érythrosine B (Ciba) donne avec le solvant n° 1, deux spots : R_F 0,61 et 0,91. L'éosine donne avec le même solvant un spot de : R_F 0,61.

Sans doute l'érythrosine B est un mélange de deux colorants dont l'un est une éosine.

Avec le solvant n° 2, on aperçoit au-dessus du spot (R_F 0,24) une tache invisible à la lumière du jour (R_F 0,33) mais visible dans l'ultra-violet.

Comme dans le cas du rose bengale N et du rouge pour cosmé-

tique 2542, le solvant n° 1 et le solvant n° 2, ont un effet inverse sur le colorant.

Avec le solvant n° 1, le spot rose violacé (R_F 0,91) dépasse le spot de l'éosine et avec le solvant n° 2, le spot rose violacé (R_F 0,24) est au-dessous de l'éosine.



Fig. 9.

Comme on peut le constater, les deux spots sont très différents, pour les deux solvants.

D'après les résultats obtenus, le rouge pour lèvres 3.I est un mélange de quelques colorants, dont l'un est une éosine.

Le « rouge pour lèvres N » présente un seul spot avec le solvant n° 1 (0,61) et deux spots avec le solvant n° 2 (0,62 et 0,69). L'éosine qui a été chromatographiée en même temps a donné exactement le même R_F .

Le « rouge pour lèvres N » se comporte comme une éosine pure. La tache de fluorescéine a eu lumière ultraviolette avant la chroma-

graphie, une fluorescence vert intense, et après la chromatographie une fluorescence jaune verdâtre.

La rhodamine B donne avant et après la chromatographie une fluorescence rouge violacé intense.



Fig. 10.

Nous présentons ci-dessus les chromatogrammes des colorants photographiés en lumière ultra-violette. La figure 9 représente la chromatographie des colorants suivants :

- Erythrosine B.
- Eosine 499 exempte de sel.
- Rouge pour lèvres 3J.
- Rouge pour lèvres N.

Rouge pour lèvres B.
Fluorescéine et rhodamine B.
(Numérotés de 2 à 8).

La chromatographie a été faite avec le solvant n° 1.

Sur la figure 10 les mêmes colorants ont été chromatographiés avec le solvant n° 2, puis traités par l'ammoniaque, après séchage du papier, pour faire apparaître les spots.

Nous avons ensuite chromatographié simultanément un mélange de rose bengale N et d'érythrosine B, un mélange d'érythrosine B, de rose bengale N et d'éosine 499 exempte de sel et, séparément chacun des trois colorants.

Les trois colorants se sont bien séparés et ont donné de beaux spots tant avec le solvant n° 1, qu'avec le solvant n° 2.

Dans un travail récent, publié par O. A. Valenciano et A. Ibarra ⁽⁵⁴⁾, les auteurs décrivent une séparation qu'ils ont obtenue avec un mélange d'érythrosine et de rose bengale.

Ils mentionnent un seul spot pour le rose bengale et un seul spot pour l'érythrosine.

Colorants dérivés de l'acridine. — Nous avons chromatographié les colorants suivants :

L'orange d'acridine N (S-902 R-788). *La phosphine R* (S-910 R-793).
L'orange d'acridine (S. M. C.). *L'acridine brevetée R* (Ciba).

Concentration des colorants : 0,2 p. 100. Solvant employé :

1. Alc. butylique.	25 cm ³
Alc. éthylique.	25 »
H ₂ O	45 »
Ac. formique pur.	5 »

L'orange d'acridine N (Kuhlman) et l'orange d'acridine (S. M. C.) sont tous les deux le même colorant et ont le même R_F 0,85.

L'acridine brevetée R (Ciba) donne deux spots dont l'un a une fluorescence rose (R_F 0,90) et l'autre une fluorescence jaune verdâtre pâle (R_F 0,96).

La phosphine R donne un seul spot qui correspond exactement au spot R_F 0,90 de l'acridine brevetée R.

Les quatre colorants laissent sur le point de repère une très faible coloration, presque invisible, mais qu'on peut apercevoir en regardant le papier par transparence.

⁽⁵⁴⁾ O. A. VALENCIANO et A. IBARRA, *Revista de la asociacion bioquimica Argentina*, 1956, **24**, 141-147.

Colorants dérivés de la quinoléine. — Nous avons chromatographié le jaune de quinoléine.

Concentration du colorant : 0,2 p. 100. Solvant employé :

1. H ₂ O	50 cm ³
Alc. éthylique.	45 »
Ac. formique pur.	5 »

Le spot obtenu est très net et sans trace de queue.

Il devient incolore par traitement avec la soude à 10 p. 100 et jaune verdâtre avec l'acide chlorhydrique à 10 p. 100.

Colorants thiazoliques. — Nous avons chromatographié :

Une primuline (sans marque), la primuline jaune de Bayer, la flavine brillante T de Ciba qui correspond à la thioflavine T et le jaune Kiton brillant FF de Ciba qui correspond à la thioflavine S.

Toutes les solutions ont été faites à 0,2 p. 100, excepté celle du jaune Kiton brillant FF, dont la concentration était de 0,1 p. 100.

Solvants :

1. H ₂ O	60 cm ³
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
Ammoniaque	3 »
2. H ₂ O	60 »
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
Ac. formique pur.	3 »

La tache de primuline n'a pas bougé de son point de repère, mais à quelques millimètres de hauteur, on observe un spot d'une couleur différente de la tache initiale (R_F 0,035 avec le solvant n° 1 et R_F 0,059 avec le solvant n° 2).

Dans l'ultra-violet on observe une troisième tache d'une fluorescence bleue dont le R_F est 0,45 pour le solvant n° 1 et 0,67 pour le solvant n° 2 (non mentionné dans le tableau ci-dessus).

La flavine brillante T présente deux R_F différents :

0,56 avec le solvant 1
0,78 avec le solvant 2.

De plus, on observe en lumière ultra-violette, sur le point de repère, une très petite tache, d'une fluorescence jaune verdâtre avec le solvant n° 1 et jaune bleuâtre avec le solvant n° 2.

Très probablement, la flavine brillante T est un mélange de deux colorants car la tache de ce colorant présente, avant d'être chromato-

graphiée, une double fluorescence : au centre une fluorescence brun verdâtre et sur la marge, une fluorescence vert intense.

Le jaune Kiton brillant FF, donne un R_F 0,83 avec le solvant n° 1 et 0,87 avec le solvant n° 2.

Colorants oxaziniques. — Nous avons chromatographié le Bleu Mel-dola M et le Bleu Nouveau RS.

Il résulte de notre expérience que ces deux colorants sont identiques.

Les solutions ont été faites à 0,2 p. 100 et le solvant employé fut :

1. H_2O	70 cm ³
Ale. propylique	28 »
Ac. formique	2 »

Colorants thiaziniques. — Pour la chromatographie des colorants thiaziniques, nous avons employé le même solvant que pour les oxaziniques.

Colorant	S	R	Solvant Durée de la chromatographie	R_F	Couleur de la tache avant chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie		Couleur de la tache après chromatographie en lumière du jour traitée avec	
					en lumière du jour	en ultra- violet	en lumière du jour	en ultra- violet	10 p. 100 NaOH	10 p. 100 HCl
Bleu méthylène BZ (Francolor)	1 038 922	1	1,30 h	0,39	Bleu foncé	Bleu foncé	Bleu verdâtre	Bleu pâle	Violet	Violet pâle
				0,84			Violet	Violet faible	Violet	Bleu pâle
Bleu méthylène G. conc. (Ciba)	1 038 922	1	1,30 h	0,39	Bleu foncé	Bleu foncé	Bleu verdâtre	Bleu pâle	Violet	Bleu pâle
Vert méthylène NB (Kuhlman)	1 040 924	1	1,30 h	0,60	Vert olive	Bleu violacé	Bleuâtre	Bleu violacé	Brun	Bleuâtre
Vert méthylène (S. M. C.)	1 040 924	1	1,30 h	0,60	Vert	Bleu noir	Bleu verdâtre	Bleu pâle	Brun violacé	Bleuâtre
Bleu thionine G (S. M. C.)	1 042 926	1	1,30 h	0,95	Bleu	Bleu foncé	Bleu ciel	Bleu pâle	Violet	Bleuâtre

Le bleu de méthylène BZ donne deux taches de couleurs différentes : l'une bleu verdâtre (0,39) et l'autre (0,84) violette.

C'est donc un mélange de bleu méthylène pur avec un colorant violet.

Le bleu de méthylène G Conc. ne donne qu'une tache dont le R_F est 0,39. C'est un corps pur.

Le vert de méthylène NB et un autre vert de méthylène ont tous deux le même R_F 0,60. Le deuxième est plus foncé, le premier présente de faibles traces d'un autre corps.

Le spot du bleu de thionine G dont le R_F est 0,65 devient violet quand on le traite avec la soude.

Colorants aziniques. — Nous avons chromatographié quatre safranines provenant de quatre maisons différentes :

Safranine J (Francolor), safranine FF (Bayer), safranine (R. A. L.), safranine OOF (Kalle).

Les solutions des colorants ont été faites à 0,1 p. 100. Les solvants sont :

1. H ₂ O	70 cm ³
Ale. isopropylique	25 »
Ac. acétique	5 »
2. H ₂ O	70 »
Ale. isopropylique	25 »
Ammoniaque	5 »

Les quatre colorants ont donné le même R_F :

0,49 avec le solvant 1,

0,23 avec le solvant 2.

En lumière ultra-violette ils ont une belle fluorescence rose lilas.

Après traitement par HCl à 10 p. 100 ils deviennent violet.

*
* *

Dans un travail que nous venons d'exposer, nous n'avons pu évidemment, étudier toutes les familles de colorants et, dans chaque famille, tous les colorants.

Mais dans le champ de nos investigations, nous avons toujours trouvé pour chaque famille, un solvant permettant d'obtenir, pour les colorants étudiés, des spots parfaitement nets dont le R_F fut déterminé dans des conditions bien établies.

Cette valeur du R_F et la couleur de la tache observée en lumière ordinaire puis en lumière ultra-violette de Wood, telle quelle ou après addition d'un alcali ou d'un acide dilué, permettaient l'identification chimique du colorant chromatographié.

Dans chaque famille de colorants les échantillons choisis furent étudiés d'abord séparément ; mais nous avons ensuite vérifié que dans un mélange, chaque colorant, quelle que soit sa concentration, se comportait comme s'il était seul.

Nous avons voulu chercher si cette méthode de chromatographie sur papier pourrait être utilisée avec la même certitude pour identifier les colorants entrant dans la constitution des substances les plus diverses et nous avons choisi comme matériel de travail des bâtons de rouges à lèvres et des encres.

L'identification des colorants des encres (encres ordinaires, stylo-graphiques ou des crayons à bille) et des produits de beauté sont des problèmes souvent posés dans le domaine de la police scientifique.

CHAPITRE II

Applications.

Les matières colorantes des rouges à lèvres. — Notre but a été de trouver une méthode qui permettrait de comparer ou d'identifier les colorants de différents rouges à lèvres, déposés sur un objet quelconque, bouts de cigarettes, mouchoirs, par exemple.

J. Deshusses et P. Desbaumes ⁽⁵⁵⁾ proposent une méthode assez compliquée pour obtenir, après purifications successives, une solution concentrée de rouge à lèvres que l'on soumet alors à une chromatographie sur papier.

Pour les taches de rouge à lèvres sur les bouts de cigarettes, cette méthode nécessite trop de manipulations et il est rare d'obtenir le minimum de colorant nécessaire, pour la chromatographie.

Nous avons mis au point une méthode beaucoup plus simple qui a donné de très bons résultats.

Nous opérons de la façon suivante :

Des traits de rouges à lèvres de différentes marques commerciales sont tracés sur un papier.

Une partie du trait, découpée (3-5 mm), est mise dans un tube à hémolyse. Après addition de 1 cm³ de NH₄OH à 10 p. 100 la solution se colore à l'ébullition. Après évaporation de la solution (pas tout à fait totale) le résidu est repris par 0.5 cm³ de NH₄OH à 10 p. 100 et de nouveau évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste plus que deux ou trois gouttes.

⁽⁵⁵⁾ J. DESHUSSES et P. DESBAUMES, *Mitt. Lebensmitt. und Hygiene*, 1953, **44**, 500-507.

Les gouttes colorées, introduites dans de très fines pipettes par aspiration, sont déposées sur papier pour être chromatographiées.

Les solvants utilisés sont ceux qui furent indiqués pour les xanthènes et les triphénylméthanés.

Nous avons obtenu de beaux spots, sans aucune queue pour tous les rouges à lèvres chromatographiés.

Une question se posait alors : les matières grasses contenues dans les rouges à lèvres influençaient-elles le R_F des colorants ?

S'il en était ainsi, il fallait, avant toute chromatographie, éliminer les matières grasses.

La maison Ciba nous a permis de répondre facilement à cette question en nous procurant, avec beaucoup d'obligeance, d'une part des colorants purs, d'autre part des bâtons de rouges à lèvres préparés avec ces mêmes colorants.

Les colorants qui servirent à préparer les cinq bâtons de rouges à lèvres qui nous firent remis avec les bâtons, étaient les suivants :

1. Jaune Kiton brillant FF.
2. Erythrosine B.
3. Eosine 599 exempt de sel.
4. Mélange de 1 + 3.
5. Mélange de 1 + 2 + 3.

Nous avons tout d'abord chromatographié les trois colorants purs et le mélange des trois.

Concentration des colorants : 0,2 p. 100. Solvants employés :

1.	H ₂ O	60 cm ³
	Ale. éthylique.	25 »
	Acétate d'éthyle	12 »
	Ammoniaque	3 »
2.	H ₂ O	60 »
	Ale. éthylique.	25 »
	Acétate d'éthyle	12 »
	Ac. formique pur.	3 »

Nous avons ensuite chromatographié simultanément les trois colorants purs et les colorants extraits des 5 bâtons de rouges à lèvres par la méthode précédemment décrite.

On trouvera ci-dessous les photographies en lumière ultra-violette des chromatogrammes ainsi obtenus avec les solvants n^{os} 1 et 2 : figure 11 (solvant n^o 1), figure 12 (solvant n^o 2).

Les colorants purs et les colorants extraits des rouges à lèvres correspondent aux numéros que nous avons mentionnés ci-dessus.

Les chiffres romains des chromatogrammes représentent les colorants extraits des rouges à lèvres.

Nous avons obtenu le même R_F pour les colorants purs et pour les colorants extraits des rouges à lèvres.

Les résultats obtenus montrent que les matières grasses entrant dans la constitution des rouges à lèvres n'ont aucune influence sur le R_F des colorants.



Fig. 11.

Tous les spots, dans les deux cas, sont nets et sans queue.

Une fois de plus, nous constatons donc que dans la chromatographie des colorants, le facteur décisif pour obtenir des spots nets, reste le solvant utilisé.

Différents rouges à lèvres de marques diverses ont ensuite été chromatographiés avec la même méthode.

Afin de vérifier si le papier sur lequel les marques de rouges à lèvres avaient été faites, puis découpées, n'apportait pas lui-même une fluorescence supplémentaire en lumière de Wood, nous avons chromatographié,

dans différents essais, le liquide de macération d'un fragment de papier vierge.

Certains papiers peuvent même contenir des traces de matières colorantes décelables par la chromatographie, et les essais à blanc sont indispensables.



Fig. 12.

Les matières colorantes des encres des documents manuscrits. —

Deux types d'encre sont actuellement en usage : les encres liquides, solutions aqueuses de colorants le plus souvent organiques, utilisées dans les stylographes ou avec un porte-plume ordinaire et les encres pâteuses des stylos à bille.

1. LES ENCRE LIQUIDES. — L'analyse des encres a toujours été un des problèmes les plus difficiles à résoudre.

La plupart des experts se contentent d'un examen visuel, macro et microscopique, en lumière visible ou ultra-violette, qu'ils complètent

parfois par une photographie infra-rouge, et par une étude chimique élémentaire consistant en touches faites directement sur le document avec divers réactifs.

Dans quelques cas spéciaux une recherche spectrophotographique peut apporter des renseignements précieux sur les constituants ou les impuretés minérales des encres. D'autres méthodes ont été mises au point, la plupart nécessitent des prélèvements qui altèrent les documents.

Pour pallier les inconvénients de toutes ces méthodes, nous avons utilisé en 1952 ⁽⁵⁶⁾ la très élégante technique de chromatographie sur papier, pour l'étude des colorants des encres.

Depuis, d'autres importants travaux ont été faits dans ce domaine par A. W. Somerford ⁽⁵⁷⁾, E. Martin ⁽⁵⁸⁾, ⁽⁵⁹⁾, J. W. Brackett et L. W. Bradford ⁽⁶⁰⁾, A. Esposito Vitolo ⁽⁶¹⁾ ⁽⁶²⁾, B. B. Coldwell ⁽⁶³⁾.

Nos essais de chromatographie sur papier pour des colorants des encres des textes manuscrits ont été repris après notre travail sur les principaux groupes de colorants.

Voici comment nous opérons pour obtenir des gouttes de colorants à partir d'un trait d'encre. Il faut tout d'abord, avec une très fine pipette, déposer une gouttelette d'une solution acide (acide oxalique à 3 p. 100) et alcaline (ammoniaque à 10 p. 100) sur un tracé du texte à expertiser, afin de savoir si l'on est en présence d'un colorant acide ou basique. Suivant le cas, on utilise le réactif acide ou alcalin qui dissout le mieux l'encre.

On trempe dans ce réactif un capillaire très fin, de façon que le liquide y monte sur une hauteur d'environ 1 cm.

L'extrémité inférieure du capillaire ainsi chargée de réactif est appliquée sur la partie du trait d'encre que l'on veut étudier, et par un mouvement alternatif d'aspiration et de refoulement on amène le réactif en contact avec l'encre, jusqu'à ce que sa coloration par le colorant dissout soit assez intense.

Après avoir réintroduit doucement tout le liquide dans le capillaire en l'aspirant, on place la gouttelette colorée que celui-ci contient aux endroits marqués sur le papier chromatographique, en s'efforçant d'obtenir une diffusion aussi faible que possible. Au besoin, on peut

⁽⁵⁶⁾ Charles SANNIÉ et Zeev MOLOSTER, *Revue de Criminologie et de Police technique*, 1952, **6**, n° 2.

⁽⁵⁷⁾ A. W. SOMERFORD, *Revue Intern. de Police Criminelle*, 1952, n° 59.

⁽⁵⁸⁾ E. MARTIN, *Revue Intern. de Police Criminelle*, 1954, n° 81.

⁽⁵⁹⁾ E. MARTINE, *Ibid.*, 1955, n° 91.

⁽⁶⁰⁾ J. W. BRACKETT et L. W. BRADFORD, *The Journal of Criminal law, Criminology and Police Sci.*, 1955, **43**, n° 4.

⁽⁶¹⁾ A. ESPOSITO VITOLO, *Minerva medicolegale e arch. antropol. Criminale*, 1952, **72**, 59.

⁽⁶²⁾ A. ESPOSITO VITOLO, *Minerva medicolegale*, 1953, **73**.

⁽⁶³⁾ B. B. COLDWELL, *Analyst*, 1955, **80**, 68-77.

faire sécher la première goutte déposée et augmenter la quantité de colorant en y remettant une ou plusieurs autres gouttes.

Avec plusieurs encres de marques différentes, nous avons d'abord préparé des échantillons d'écriture que nous avons laissé sécher, puis les colorants ont été dissous suivant la méthode décrite ci-dessus.

Les solvants mis au point cette fois, nous ont permis d'obtenir des spots nets et des R_F bien déterminés pour les colorants entrant dans la constitution des encres étudiées.

2. LES ENCRE DES STYLOS A BILLE. — Les encres des stylos à bille sont généralement constituées par des colorants basiques, dissous dans un solvant organique et additionnés d'un liant à base de résines.

Elles sont facilement solubles dans les solvants organiques et en particulier dans l'alcool et l'acétone.

Toutes ces encres sont probablement du même type, mais leur composition peut varier d'une marque à l'autre.

Elles ont des couleurs et des nuances différentes.

Les caractéristiques des encres de stylos à bille ont été exposées et décrites par J. Mathyer ⁽⁶⁴⁾ et, dernièrement dans deux articles publiés par R. Mally ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁶⁶⁾.

C. Brown et P. J. Kirk ⁽⁶⁷⁾ ont analysé les encres de stylos à bille par chromatographie circulaire. B. B. Coldwell ⁽⁶⁸⁾ a employé la chromatographie descendante en précisant que la plupart des colorants de stylos à bille chromatographiés ont présenté des traînées.

Comme dans le cas des encres liquides, notre but a été d'extraire les colorants des documents écrits et de les soumettre à l'analyse chromatographique.

Avec différents stylos à bille nous avons d'abord préparé des échantillons d'écriture dont nous avons extrait les colorants de la façon suivante :

Selon l'intensité du trait, nous avons découpé avec des ciseaux, soit une lettre, soit une virgule ou même un point du texte.

La partie découpée fut introduite dans un tube à hémolyse puis additionnée de 1 cm³ d'alcool éthylique ; à l'ébullition le colorant passe en solution.

Avant l'évaporation complète de l'alcool, le résidu est repris par 0,5 cm³ d'alcool éthylique et de nouveau évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes.

⁽⁶⁴⁾ J. MATHYER, *Revue Intern. de Police Criminelle*, 1950, n° 43.

⁽⁶⁵⁾ R. MALLY, *Kriminalistik*, 1956, 55.

⁽⁶⁶⁾ R. MALLY, *Kriminalistik*, 1956, 130.

⁽⁶⁷⁾ C. BROWN et P. J. KIRK, *Criminal law, Criminology and Police Sci.*, 1954, 45, n° 3.

⁽⁶⁸⁾ B. B. COLDWELL, *Analyst*, 1955, 80, 68-77.

Les quelques gouttes colorées ainsi obtenues sont introduites dans un tube capillaire et déposées sur le papier chromatographique.

Afin de vérifier si le papier qui supporte l'encre ne renferme aucun colorant susceptible de fausser les résultats, il est indispensable de prélever un fragment de papier vierge de même importance que les autres prélèvements et de faire une expérience à blanc sur le même chromatogramme.

Les colorants entrant dans la composition des stylos à bille se dissolvant dans l'alcool, nous avons employé les deux solvants qui peuvent être considérés comme universels pour tous les colorants liposolubles :

1. H_2O	60 cm ³
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
NH_4OH	3 »
2. H_2O	60 »
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
Acide formique	3 »

La plupart des encres de même couleur ont le même R_F , ce qui signifie que les colorants employés pour la préparation des encres de stylos à bille ne diffèrent pas sensiblement d'une marque à l'autre.

Nous avons aussi chromatographié avec les mêmes solvants des encres de stylos à bille fabriqués vers 1952.

Les spots obtenus sont très nets.

CONCLUSION

Nous nous étions proposé d'utiliser la chromatographie sur papier comme méthode d'analyse des matières colorantes.

En 1952 nous avons utilisé avec succès la chromatographie sur papier pour la comparaison des encres à base de colorants organiques. Toutefois nous n'avons pas toujours réussi à obtenir la séparation parfaite des différents colorants d'un mélange, parce que les spots obtenus avaient des queues. La détermination du R_F des différents colorants restait le plus souvent douteuse.

Il fallait donc entreprendre une mise au point de cette méthode et pour cela trouver pour chaque famille, un solvant qui permettrait d'obtenir une bonne séparation des colorants sur le chromatogramme sous forme de taches circulaires sans queues, dont le R_F serait facile à déterminer.

Ne pouvant étudier toutes les familles de colorants, nous donnons ci-dessous le nom de celles ayant retenu notre attention :

Colorants nitrosés.
Colorants nitrés.
Colorants azoïques.
Colorants pyrazoloniques.
Colorants du diphenylméthane.
Colorants du triphenylméthane.
Colorants dérivés du xanthène.
Colorants dérivés de l'acridine.
Colorants dérivés de la quinoléine.
Colorants thiazoliques.
Colorants oxaziniques.
Colorants thiaziniques.
Colorants aziniques.

Ces familles comprennent la plupart des colorants hydrosolubles et liposolubles.

Après bien des essais infructueux, nous avons réussi à trouver, pour chaque famille de colorants, un solvant permettant d'obtenir, pour tous les colorants étudiés, des spots parfaitement nets.

Ces solvants sont des mélanges d'alcool ou d'éther-sels convenablement purifiés, dont les proportions relatives ont été soigneusement déterminées pour obtenir un maximum d'efficacité. Ils sont généralement acidifiés par de l'acide acétique ou de l'acide formique ou alcalinisés par de l'ammoniaque.

Avec ces solvants et dans les conditions bien établies (température, durée de la chromatographie, solvants convenablement purifiés et en utilisant le même papier), nous avons déterminé le R_F des colorants chromatographiés.

Nous avons indiqué aussi la couleur de la tache obtenue telle quelle apparaît en lumière ordinaire et en lumière ultra-violette de Wood, puis ses variations après attaque par un alcali ou un acide dilué.

Que le colorant en solution soit seul ou mélangé avec d'autres de la même famille, le résultat fut toujours le même.

Nous avons donné très souvent des photographies de chromatogrammes en lumière ordinaire et en lumière de Wood.

Au cours de ces essais nous avons pu constater que le R_F d'un colorant donné, restait invariant, que ce colorant soit fabriqué à des époques différentes par un seul fabricant ou qu'il le soit par des maisons différentes.

Ce long travail nous a montré que dans une chromatographie de matières colorantes la présence d'un spot avec queue n'était jamais causée par une impureté des colorants mais était due à un mauvais choix du solvant.

Après avoir étudié les colorants des différents groupes isolés ou mélangés entre eux, nous les avons fait intervenir dans des mélanges

complexes employés dans des produits d'utilisation courante tels que rouges à lèvres, encres stylographiques ou encres des stylos à bille.

En utilisant une méthode d'extraction très simple, sans séparation spéciale des matières colorantes, nous avons réussi à les identifier par la méthode chromatographique précédemment mise au point.

Pour l'étude des colorants de rouges à lèvres et d'encres de stylos à bille, nous avons utilisé deux solvants qui peuvent être considérés comme universels pour tous les colorants liposolubles.

On pourrait les utiliser pour les colorants des cosmétiques et ceux des produits alimentaires gras.

Ce sont : solvant n° 1 :

1. H ₂ O	60 cm ³
Alc. éthylique.	25 »
Acétate d'éthyle	12 »
Ammoniaque	3 »

Solvant n° 2 :

2. Le même que le n° 1, mais où l'ammoniaque est remplacée par l'acide formique (3 cm³).

Pour l'identification ou la séparation d'un mélange de colorants liposolubles, l'utilisation successive de ces deux solvants n'est pas inutile ; dans le cas de chromatogrammes obtenus avec le solvant n° 2, il faut après séchage, le soumettre à l'action des vapeurs ammoniacales qui peuvent faire réapparaître certaines taches.

Il faut noter que l'identification d'un colorant sera d'autant plus sûre que l'on aura pu chromatographier simultanément le colorant de référence.

Dans la dernière partie de notre travail nous donnons plusieurs exemples d'analyse chromatographique de rouges à lèvres de marques différentes.

La méthode donne d'excellents résultats avec les traces de rouges à lèvres déposées sur des bouts de cigarettes.

L'étude des encres stylographiques a été faite avec des encres de marques connues, de couleurs bleue, noire, bleu noir, violette, verte et rouge.

La petite quantité de colorant nécessaire correspond à celle d'un trait d'encre pris sur un texte manuscrit.

Nous avons étudié les encres de plusieurs stylos à bille de marques différentes et nous avons constaté, dans une même teinte, le peu de diversité des colorants utilisés par les fabricants.

L'utilisation de plus en plus courante des stylos à bille rend donc de plus en plus difficile l'expertise des textes manuscrits.

Si nous résumons nos conclusions nous pourrions dire qu'à condition d'utiliser un solvant approprié, il est possible de résoudre par la méthode chromatographique un grand nombre de problèmes d'analyse de matières colorantes, même si celles-ci entrent dans la composition de substances complexes.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ARSÉNIATES DE POTASSIUM (*)

Par CYRILLE DUC-MAUGÉ

INTRODUCTION

Nos connaissances sur les arsénates de potassium sont très limitées et aucune étude d'ensemble n'a été effectuée. Dans le cadre des études entreprises par M. le Professeur Guérin sur les arsénates, il nous a paru utile d'établir le diagramme d'équilibre $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ à plusieurs températures afin de déterminer avec certitude quels étaient les arsénates de potassium susceptibles d'exister ainsi que leurs conditions de stabilité. Ce premier travail rendu délicat par suite de la forte solubilité des arsénates de potassium qui fournissent des solutions très visqueuses et de leur propension à donner des faux équilibres, nous a permis de caractériser des sels qui n'avaient pas été signalés. En présence d'espèces chimiques définies, nous avons pu aborder l'étude des propriétés physiques et chimiques des divers arsénates de potassium et en particulier établir les courbes de solubilités des sels solubles, définir les nombreux hydrates qui peuvent exister en étudiant systématiquement la déshydratation par plusieurs méthodes et préciser leur stabilité sous l'action de la chaleur.

Notre travail sera exposé de la façon suivante :

Chapitre premier. — Bibliographie.

Chapitre II. — Étude du système $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ à 20°, 40° et 60°.

Chapitre III. — Propriétés et préparations des divers arsénates.

Chapitre IV. — Étude de la solubilité, de la déshydratation et de la pyrolyse des arsénates trouvés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Nancy pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 décembre 1957 devant la commission d'examen.

CHAPITRE PREMIER

Bibliographie.

L'acide arsénique H_3AsO_4 est susceptible *a priori* de fournir les orthoarséniates mono, bi et tripotassiques de formule KH_2AsO_4 , nH_2O , K_2HASO_4 , nH_2O et K_3AsO_4 , nH_2O . Aux deux premiers correspondent théoriquement les méta et pyroarséniates $KAsO_3$ et $K_4As_2O_7$.

Comme nous le verrons, il existe d'autres arséniates plus complexes qu'il est difficile de représenter avec l'aide des notions de valence habituelle, aussi nous semble-t-il plus simple, pour définir les sels que nous avons étudiés, d'employer la notation dualistique $xK_2O \cdot yAs_2O_5 \cdot zH_2O$, sans prétendre donner par là une image de leur structure véritable.

Nous résumerons ci-dessous les données bibliographiques, d'ailleurs peu nombreuses, qui concernent les arséniates de potassium en présentant ces sels d'après le rapport stœchiométrique K_2O/As_2O_5 .

a) **Orthoarséniate monopotassique** : $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ (KH_2AsO_4). — On le prépare en faisant agir sur l'acide arsénique de la potasse (Feher et Morgenstein, 1937), du carbonate de potassium (Mitscherlich, 1821, Friedheim et Mach, 1892) ou du nitrate de potassium (Scheele, 1775) jusqu'à virage de l'hélianthine, ou en oxydant de l'anhydride arsénieux par le nitrate de potassium (Hoermann, 1879).

Friedheim (1892) en évaporant sous le vide sulfurique un mélange équimoléculaire d'acide arsénique et d'orthoarséniate monopotassique obtient le monohydrate : $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (KH_2AsO_4 , H_2O). Paul, Lal, Gaiind et Bawa (1952) retrouvent cet hydrate comme composé en équilibre à 25° et nient l'existence de sel plus acide du type K_2O , $2As_2O_5$.

b) **Orthoarséniate bipotassique**. — Hoermann (1879) a caractérisé le monohydrate $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$ (K_2HASO_4 , H_2O) en faisant agir l'acide arsénique sur le carbonate de potassium jusqu'à réaction alcaline à la phénolphthaléine et en concentrant la solution. Mitscherlich (1821) obtient le sel anhydre en neutralisant une molécule d'acide arsénique par deux molécules de potasse et en évaporant la solution. Dans les mêmes conditions Guérin et Masson (1953) retrouvent un orthoarséniate bipotassique, mais ils ne peuvent préciser son hydratation.

Par contre Scheele (1775), Friedheim et Mach (1892), Feher et Morgenstein (1937) n'ont pu faire cristalliser ces solutions et Friedheim et Mach (1892) nient l'existence d'orthoarséniate bipotassique, car avec un léger excès de potasse, ils obtiennent l'orthoarséniate tripotassique.

Selva (1935) n'a pu préparer directement ce sel. Il obtient le trihydrate : $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$ (K_2HAsO_4 , $3H_2O$) en amorçant avec des germes d'orthophosphate bipotassique trihydraté et par refroidissement à 0° du filtrat l'hexahydrate $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$ (K_2HAsO_4 , $6H_2O$).

c) *Orthoarséniate tripotassique*. — Le sel anhydre a été préparé par voie sèche en chauffant un mélange de carbonate et d'orthoarséniate monopotassique (Mitscherlich, 1821). En faisant bouillir une solution d'une molécule d'orthoarséniate monopotassique et de deux de carbonate de potassium (Friedheim et Mach, 1892) ou de potasse (Kot-schoubev, 1850), on obtient un sel cristallisé en aiguilles et probablement hydraté. De même l'évaporation de solutions dont le rapport stœchiométrique K_2O/As_2O_5 est voisin de trois fournit un orthoarséniate tripotassique bien cristallisé : Scheele (1775), Graham (1834), Lefevre (1892), Feher et Morgenstein (1937), Guérin et Masson (1953).

d) Enfin Amadori (1913-1914) a établi par analyse thermique le diagramme $K_3AsO_4 - As_2O_5$ et caractérisé l'orthoarséniate tripotassique anhydre ($3K_2O \cdot As_2O_5$ ou K_3AsO_4), le pyroarséniate ($2K_2O \cdot As_2O_5$ ou $K_4As_2O_7$) le métaarséniate ($K_2O \cdot As_2O_5$ ou $KAsO_3$) et un sel intermédiaire entre ces deux derniers ($5K_2O \cdot 3As_2O_5$ ou $K_5As_3O_{10}$).

Cet exposé des travaux effectués sur les arsénates de potassium montre que les auteurs ne sont pas d'accord sur l'existence de certains sels. On notera, en particulier, que l'absence de biarséniate monopotassique paraît en contradiction avec toutes les recherches ayant trait aux arsénates et phosphates alcalins. D'autre part, jusqu'ici aucun travail d'ensemble n'a été réalisé. Dans ces conditions, il nous a paru utile d'entreprendre une étude systématique des arsénates de potassium, comparable à celles effectuées par M. le Professeur Guérin sur les arsénates alcalino-terreux, en établissant le diagramme d'équilibre $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ à diverses températures.

CHAPITRE II

Etude du système $K_2O - As_2O_5 - H_2O$.

Exposé de la méthode des restes.

Il s'agit, en fait, d'étudier un système à trois composants indépendants où la température et la pression sont maintenues constantes.

Pour déterminer la composition des sels ainsi formés, nous avons adopté une méthode indirecte dite « méthode des restes » préconisée par Schreinemackers (1893), qui permet de connaître la formule exacte

des sels au sein même de leur solution, sans être obligé de les isoler du milieu réactionnel, en nous efforçant de travailler sur des restes contenant le moins de solution possible pour améliorer la précision.

Les solutions et les sels sont représentés sur un diagramme de coordonnées rectangulaires sur lequel nous portons les concentrations : en abscisse le pourcentage de As_2O_5 et en ordonnée le pourcentage de K_2O . La teneur en eau est alors :

$$\text{Eau} = 100 - (p. 100 \text{ K}_2\text{O} + p. 100 \text{ As}_2\text{O}_5).$$

Pour appliquer cette méthode, il convient de préparer, à une température donnée, toute une série de solutions en équilibre avec diverses phases solides. Dans le cas présent, nous avons obtenu ces divers mélanges en agitant jusqu'à stabilité complète des suspensions de certains arsénates de potassium dans des solutions de concentrations variées d'hydroxyde de potassium ou d'acide arsénique en utilisant des agitateurs tournants maintenus à une température déterminée. Les phases, une fois séparées, ont été analysées et nous ont permis d'établir les diagrammes d'équilibre à 20°, 40° et 60°.

Matières premières.

Pour faire ces divers essais nous avons employé les matières premières suivantes :

a) de l'anhydride arsénique préparé suivant la méthode mise au point au laboratoire en oxydant de l'anhydride arsénieux R. P. par de l'acide nitrique R. P. de densité 1,35 (Guérin, 1955).

b) De la potasse R. P. dont nous avons dû éliminer le carbonate toujours présent. Pour cela nous avons laissé décanter pendant quelques jours des solutions concentrées, mises dans des bouteilles en matière plastique. La solution claire surnageante pouvait être considérée comme privée de carbonate. Nous prenions de plus la précaution d'employer toujours de l'eau fraîchement bouillie pour préparer nos essais.

c) Enfin, au cours de cette étude, nous avons été amené à utiliser certains des arsénates de potassium que nous avons caractérisés. Leur préparation se déduit évidemment de nos résultats et sera décrite plus loin.

Établissement des équilibres à 20°. — Nous avons employé, pour les essais effectués en milieu basique, d'abord des bouteilles de rhodolène, puis des bouteilles de polyéthylène, d'une capacité de 125 à 500 cm³. Ces matériaux résistent aux solutions très potassiques alors que le verre et surtout le pyrex sont notablement attaqués comme nous l'avons vérifié. Les bouchons en caoutchouc fermant ces bouteilles sont soigneu-

sement désulfurés, par ébullition dans une solution de potasse à 10 p. 100 pendant 4 heures. Pour l'étude du domaine acide, nous avons pu utiliser sans inconvénient des bouteilles en verre pyrex de 125 cm³ à bouchons rodés.

Dans les domaines très acides et très basiques, le microscope nous a permis de suivre l'évolution des équilibres, mais ni la mesure du pH, ni celle de la conductivité électrique n'ont pu être employées, les solutions sont trop concentrées pour donner des variations appréciables et nous avons dû procéder à des prélèvements réguliers de solutions dont nous dosions l'acide arsénique pour suivre l'établissement de l'équilibre. La stabilisation est généralement obtenue en moins de 48 heures. Toutefois, nous avons toujours laissé nos essais à l'agitation pendant au moins une semaine par précaution. Cependant, dans la zone du diagramme où la viscosité est très grande et où l'agitation se fait mal, cette durée a été portée à 1 mois. La concordance de nos résultats nous permet de penser que l'équilibre a été effectivement atteint.

Méthodes analytiques. — Les nombreuses analyses que nous avons dû entreprendre ont consisté à doser l'arsenic et le potassium. Pour ce faire, nous avons employé les méthodes suivantes :

a) DOSAGE DE L'ARSENIC : As_5 . — Nous avons pu utiliser la méthode de Fleury (1920) : As_5 est réduit en As_3 par l'iodure de potassium en milieu très acide. L'iode ainsi libérée est éliminée par le thiosulfate et As_3 est alors oxydé en milieu bicarbonaté par l'iode.

b) DOSAGE DU POTASSIUM. — L'acide arsénique est très soluble dans l'alcool éthylique et nous avons de ce fait pu doser le potassium par l'acide perchlorique en milieu alcoolique. Le précipité, recueilli sur un creuset de verre fritté n° 3, est lavé dans le minimum d'alcool bouillant additionné de 2 p. 100 d'acide perchlorique, séché à l'étuve à 230° et pesé (Charlot et Bézier, 1954).

Séparation des phases solides et liquides. — La séparation des phases liquides a été obtenue par filtration sur des creusets de Schott n° 3 ou 4. Les phases solides, après essorage, ont été séchées sur plaques poreuses lorsqu'elles étaient stables à l'air. Dans ce cas, nous avons aussi pu centrifuger les précipités sur des creusets de Schott n° 3 à 3 000 tours par minute. Lorsque les solutions sont en même temps très denses et très visqueuses, après essorage, la teneur des restes en solution est alors voisine de 50 p. 100 et a pu atteindre dans certains cas 80 à 90 p. 100 et l'application de la méthode des restes ne fournit pas des résultats assez précis pour fixer le nombre de molécules d'eau d'hydratation et même pour pouvoir séparer deux hydrates. Par centrifugation, on obtient un reste pratiquement débarrassé de sa solution,

ou mouillé au maximum à 10 p. 100 et il est alors possible d'obtenir sa composition exacte par la méthode des restes.

Pour chaque essai, nous avons déterminé la densité des solutions en pesant 10 cm³ (tableau I). Mis à part, le domaine de l'orthoarséniate bipotassique monohydraté où les résultats ne sont que très approxima-

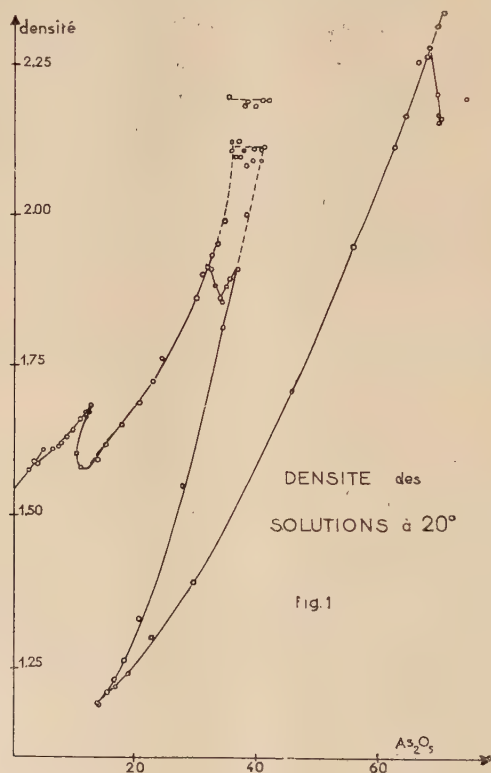


Fig. 1.

tifs par suite de la viscosité de ces solutions, la courbe que nous avons construite (fig. 1) présente une variation très nette de la pente à chaque nouveau sel. Signalons une anomalie dans le cas de l'orthoarséniate tripotassique où la densité présente un minimum.

De plus nous avons essayé de fixer l'ordre de grandeur de la viscosité des solutions en équilibre avec les différents arséniate obtenus (tableau II). Pour cela nous avons mesuré les vitesses d'écoulement à travers deux capillaires de 10 cm de long et dont les diamètres sont

TABLEAU I. — *Diagramme d'équilibre à 20°.*

N°	Solution			Reste		
	Dens.	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
1	1,55	44,2	0	50,2	0	K ₂ O. 5H ₂ O. F. équ.
2	1,58	43,6	2,95	50,1	0,6	
3	1,61	42,6	5,0	49,1	1,6	
4	1,58	43,4	3,3	49,4	2,7	Mélange : K ₂ O. 5H ₂ O. 5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O.
5	1,59	43,3	3,4	48,2	12,2	
6	1,58	42,9	3,8	45,5	21,5	5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O.
7	1,61	41,5	6,65	45,4	20,0	
8	1,61	41,2	7,2	45,3	21,3	
9	1,62	41,2	7,75	43,3	16,5	
10	1,63	40,6	8,65	44,4	18,7	
11	1,64	40,3	9,6	44,9	20,4	
12	1,66	40,4	11,0	44,5	19,3	
13	1,67	40,3	12,2	45,2	20,9	
14	1,69	40,1	12,5	40,1	23,3	Mélange : 5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O. 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O.
15	1,68	40,2	12,4	39,2	29,1	
16	1,67	39,6	11,9	37,2	27,8	3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O.
17	1,66	39,2	11,5	37,0	29,3	
18	1,60	37,1	10,4	36,7	28,9	
19	1,58	34,9	11,2	37,0	29,8	
20	1,59	32,9	14,0	36,0	26,2	
21	1,62	32,0	15,4	36,3	28,1	
22	1,65	31,1	18,2	36,3	29,0	
23	1,69	30,5	21,2	36,8	29,6	
24	1,72	30,2	22,8	36,8	30,2	
25	1,76	30,0	24,5	35,2	28,7	
26	1,86	31,0	29,9	36,2	29,9	
27	1,90	31,5	30,9	34,8	30,3	
Zone des faux équilibres.						
28	1,93	32,0	32,4	35,9	30,9	3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O.
29	1,95	33,0	33,8	34,8	31,6	
30	1,99	33,4	34,8	37,2	31,3	
31	2,12	34,4	36,1	36,5	30,2	
32	2,10	35,0	36,5	36,7	30,2	
33	2,13	35,3	36,7	37,0	32,8	Mélange : 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O. 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
34	2,11	35,2	36,8	36,7	41,2	
35	2,10	34,8	36,8	39,2	47,4	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
36	2,11	34,0	37,3	38,8	47,5	
37	2,08	33,2	38,2	38,5	46,5	
38	2,09	32,4	39,5	39,5	48,3	
39	2,11	32,3	39,7	38,2	46,9	
40	2,10	32,2	40,1	39,0	47,6	
41	2,11	31,9	40,9	38,2	48,8	Mélange : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O. K ₂ O. As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
42	2,11	32,1	40,6	34,2	49,9	
43	2,12	32,0	40,7	28,1	60,3	

TABLEAU I (suite).

N°	Solution			Reste		
	Dens.	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
44	2,18	35,6	38,1	41,8	50,5	2K ₂ O . As ₂ O ₅ . H ₂ O .
45	2,19	35,4	38,6	41,4	50,5	
46	2,18	34,4	39,9	43,0	52,3	
47	2,19	33,7	41,3	41,9	51,2	
48	2,19	33,6	41,9	41,7	51,2	
49	2,12	32,3	41,2	27,1	59,5	K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O .
50	2,09	32,2	41,0	28,9	52,8	
51	2,00	30,0	38,5	28,2	50,5	
Fin de la zone de faux équilibres.						
52	1,91	32,1	32,2	34,4	36,2	Mélange : 3K ₂ O . As ₂ O ₅ . 14H ₂ O . 2K ₂ O . As ₂ O ₅ . 7H ₂ O .
53	1,91	32,5	32,1	35,5	39,4	F. équ.
54	1,88	30,2	33,3	33,3	38,8	2K ₂ O . As ₂ O ₅ . 7H ₂ O .
55	1,86	28,7	34,3	33,8	41,2	
56	1,85	28,5	34,6	34,3	42,0	
57	1,88	28,2	35,0	33,1	40,8	
58	1,89	28,3	35,8	32,7	40,4	
59	1,89	28,4	36,1	34,5	41,9	
60	1,91	28,3	36,8	31,4	51,6	Mélange : 2K ₂ O . As ₂ O ₅ . 7H ₂ O . K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O .
61	1,81	25,9	34,3	26,0	65,2	K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O .
62	1,55	18,6	27,7	24,9	59,7	
63	1,33	11,4	20,7	24,6	60,2	
64	1,26	8,6	18,2			
65	1,23	7,95	16,8			
66	1,21	6,5	15,3			
67	1,19	5,9	14,1	23,0	56,1	
68	1,19	5,7	14,0	23,3	56,2	
69	1,22	6,6	16,5	26,5	62,3	
70	1,24	6,9	18,5	24,2	60,0	
71	1,30	7,2	22,2	24,4	60,5	
72	1,39	7,5	29,7	24,4	60,6	
73	1,71	8,7	46,2	24,5	60,2	
74	1,95	9,1	56,2	24,8	62,9	
75	2,11	9,0	62,5	16,9	67,0	Mélange : K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O . K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O .
76	2,11	8,9	62,8	15,7	69,8	
77	2,16	7,5	64,7	13,5	70,5	K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O .
78	2,19	7,2	66,7	14,6	71,6	
79	2,25	6,8	67,9	14,3	71,2	
80	2,26	7,0	68,5	13,9	71,0	F. équ.
81	2,31	6,7	69,4	14,2	71,1	
82	2,36	6,65	70,5	13,9	71,5	F. équ.
83	2,27	6,9	68,6	14,2	72,4	Mélange : K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O . K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O .
84	2,27	6,9	68,8	10,6	76,6	

TABLEAU I (suite).

N°	Solution			Reste		
	Dens.	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
85		5,0	69,1	7,6	74,0	K ₂ O.3As ₂ O ₅ .4H ₂ O.
86	2,20	3,13	69,9	7,2	76,5	
87	2,16	2,3	69,7	4,1	72,2	
88		1,2	70,2	6,1	76,7	
89	2,15	0,3	70,4	1,85	74,2	Mélange : K ₂ O.3As ₂ O ₅ .4H ₂ O. As ₂ O ₅ .4H ₂ O.
90	2,15	0,2	70	0	76,0	As ₂ O ₅ .4H ₂ O.
91	2,20	0,2	71,8	1,8	79,0	Mélange : K ₂ O.3As ₂ O ₅ .4H ₂ O 3As ₂ O ₅ .5H ₂ O } F. équ.
92	2,21	0	71,9	0	86,8	

respectivement de 0,9 mm et 1,7 mm. Le volume de solution écoulé est d'environ 2,5 cm³. Au préalable les deux viscosimètres ont été étalonnés par de l'eau, de l'acide sulfurique et de la glycérine. Bien que très approximatifs, les résultats consignés dans le tableau II, nous montrent que les solutions en équilibre avec l'orthoarséniate bipotassique monohydraté ont une viscosité comparable sinon supérieure à celle de la glycérine, tandis que dans le cas du trihydrate, comme d'ailleurs pour le biarséniate et le triarséniate, quoique la densité des solutions soit voisine ou même supérieure, la viscosité se situe à quelques dizaines de centipoises au lieu d'atteindre et même dépasser un millier de centipoises. Pour tous les autres composés, elle oscille entre 1 et 10 centipoises.

Résultats. — Les résultats des nombreux essais effectués, consignés dans le tableau I, nous ont permis de construire le diagramme d'équilibre (fig. 2). Nous avons caractérisé les corps suivants (Guérin et Duc-Maugé, 1955-1957).

K₂O.5H₂O : Hydroxyde de potassium stable à 20°.

5K₂O.As₂O₅.18H₂O : Arséniate pentapotassique.

3K₂O.As₂O₅.14H₂O : Orthoarséniate tripotassique heptahydraté (K₃AsO₄.7H₂O).

2K₂O.As₂O₅.H₂O : Orthoarséniate bipotassique anhydre (K₂HAsO₄).

2K₂O.As₂O₅.3H₂O : Orthoarséniate bipotassique monohydraté (K₂HAsO₄.H₂O).

2K₂O.As₂O₅.7H₂O : Orthoarséniate bipotassique trihydraté (K₂HAsO₄.3H₂O).

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Orthoarséniate monopotassique anhydre (KH_2AsO_4).
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Biarséniate monopotassique pentahydraté.
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Triarséniate monopotassique tétrahydraté.
 $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Hydrate de l'acide arsénique stable à 20°.

$3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Hydrate de l'acide arsénique instable à 20°.

TABLEAU II. — Viscosité des solutions à 20°.

N° ou liquide	Tube 1 = 1,7 m	Tube 2 = 0,9 mm	Ordre de grandeur de la viscosité en centipoises	Dens.	Composés en équilibre
Eau H_2SO_4 pur glycérine	4'',7 41'' 31'30''	16'' 3'21''	I 25 environ 1 500		
5		1'41''	8 à 10	1,59	$\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.
9		1'51''	10 à 12	1,62	
11		2'	12 à 15	1,64	$5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.
14		2'21''	18 à 20	1,69	$5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.
17		2' 5''	12 à 15	1,68	
18		1'54''	10 à 12	1,60	$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.
25		3'11''	20 à 25	1,76	
52		5'44''	40 à 50	1,91	$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ + $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
33	66'		2 à 3 000	2,13	$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ + $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
35	78'		2 à 3 000	2,10	
40	28'		1 à 1 500	2,10	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
41	27'		1 à 1 500	2,11	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
55		5'25''	35 à 45	1,86	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
60		5'10''	30 à 40	1,91	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
66		17''	1 à 2	1,21	
73		1'56''	8 à 10	1,71	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
79		16'20''	100 à 120	2,25	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
87		7'40''	60 à 70	2,16	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
89		3'30''	25 à 30	2,15	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

on peut obtenir l'hydrate de potassium en faux équilibre (essai 3). En laissant au repos une solution refroidie nous avons pu préparer de très gros cristaux, pesant jusqu'à 500 mg. C'est sur ceux-ci que nous avons entrepris la vérification décrite précédemment. Enfin, ce sel s'hydrolyse en présence d'eau pour fournir l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté.

2. — La courbe de solubilité de l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté présente un raccordement très aigu avec celle de l'arséniate pentapotassique. Ceci semble indiquer que cette partie du domaine correspond à des équilibres métastables et qu'il peut exister un sel intermédiaire entre ces deux composés. En effet, pour une même valeur du rapport K_2O/As_2O_5 , nous trouvons trois équilibres stables. Après l'étude du système à 60°, nous avons pu disposer d'orthoarséniate tripotassique trihydraté et nous avons essayé de voir, en partant de ce sel, si cette hypothèse était exacte. Mais tous les essais effectués, soit dans le domaine de l'arséniate pentapotassique, soit dans celui de l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté, où nous avons pris la précaution d'apporter des germes de trihydrate, nous ont systématiquement redonné des points appartenant aux deux branches de courbe précipitées. Dans ces conditions, l'orthoarséniate tripotassique trihydraté n'est jamais stable à 20° et si cette partie du diagramme représente des équilibres métastables, le corps intermédiaire ne peut être qu'un autre hydrate de l'orthoarséniate tripotassique ou un arséniate tétrapotassique que nous n'avons jamais pu isoler.

À l'autre extrémité de son domaine, ce sel se présente en faux équilibre dans une large plage et il est alors possible d'atteindre le point de transition avec l'orthoarséniate bipotassique monohydraté. Près de ce point, la densité de la solution est supérieure à celle de l'orthoarséniate tripotassique et on voit alors le précipité surnager.

L'orthoarséniate tripotassique heptahydraté n'est pas hydrolysable. Sa solubilité qui présente un léger minimum pour les rapports K_2O/As_2O_5 voisins de trois est très grande : 438 g pour 100 g d'eau. Comme pour l'arséniate pentapotassique, les solutions restent facilement en sursaturation.

3. — L'étude de la partie du domaine correspondant à l'orthoarséniate bipotassique a été très délicate. Nous avons constaté comme l'indiquait Selva (1935) qu'en concentrant sous vide une solution qui devient très visqueuse, puis en la refroidissant dans de la glace fondante, dans des mélanges glace-sel ou même acétone-neige carbonique on n'obtient pas de précipité. Par contre, des solutions beaucoup plus diluées, mises à — 10°, laissent déposer assez facilement des cristaux de l'orthoarséniate bipotassique hexahydraté : $2K_2O.As_2O_5.13H_2O$. Mais ce sel qui fond vers 19° ne constitue évidemment pas une phase solide stable du diagramme d'équilibre à 20°. Cependant, en laissant

quelques mois sous vide sulfurique dans un exsiccateur les solutions concentrées obtenues précédemment, on voit apparaître de beaux cristaux que l'analyse nous a permis d'identifier aux sels déjà signalés par Hoermann (1879) : orthoarséniate bipotassique monohydraté : $2K_2O.As_2O_5.3H_2O$ et par Mitscherlich (1821) : orthoarséniate bipotassique anhydre $2K_2O.As_2O_5.H_2O$. Mais en accord avec les résultats de Selva (1935), nous n'avons jamais pu obtenir de cette façon le trihydrate qui, cependant, semblait le sel stable à la température envisagée. Tous les essais entrepris pour le faire cristalliser directement ont échoué. Même en laissant pendant plus de 2 ans des solutions sursaturées, soit à l'agitation, soit dans un exsiccateur sans desséchant pour les maintenir à l'abri de l'humidité de l'air, la cristallisation ne s'est jamais produite. Bien plus, au cours de leur déshydratation sous vide, les cristaux d'hexahydrate fondent, même si l'opération est effectuée dans de la glace fondante. Evidemment, en poursuivant la déshydratation de cette solution on retrouve le monohydrate. Grâce à l'obligeance de M. le Professeur Flatt de Lausanne qui a bien voulu nous fournir des cristaux du phosphate homologue et que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici, nous avons alors pu avec la plus grande facilité, faire cristalliser nos solutions comme le signalait Selva (1935). Dès que l'on dispose de ce sel, la préparation et la conservation de solutions sursaturées ainsi que l'obtention du monohydrate s'avèrent presque impossibles. Comme le fait remarquer Berg (1937) à propos des phosphates bipotassiques, tant que l'on n'a jamais eu de cristaux, les solutions se conservent très facilement en sursaturation, mais dès la première cristallisation, l'air paraît comme empoisonné, et il devient pratiquement impossible d'éviter la précipitation.

Auparavant nous avons entrepris l'étude des équilibres métastables fournis par le monohydrate et par le sel anhydre, ces deux sels ayant été préparés comme nous l'avons indiqué précédemment en laissant des solutions, répondant sensiblement à la formule $2K_2O.As_2O_5$, pendant quelques mois dans un exsiccateur à acide sulfurique ou plus simplement en les concentrant par chauffage. Dans ce cas, nous obtenons facilement des cristaux de l'un ou l'autre de ces deux corps. En évaporant une telle solution au bain-marie jusqu'à ce que la surface se recouvre d'une très légère pellicule, par refroidissement, il se forme un abondant dépôt de monohydrate. En poussant plus avant l'évaporation, directement à feu nu jusqu'à l'apparition de cristaux, nous avons à ce moment le sel anhydre. Mais dans ce dernier cas, au cours du refroidissement, il peut toujours se former des cristaux de monohydrate. Par suite de leur excessive viscosité, comparable sinon supérieure à celle de la glycérine ainsi que nous l'ont prouvé les mesures effectuées, l'agitation se fait très mal. Cependant, nous sommes conduit à penser qu'après une agitation de 1 mois environ, l'équilibre a été effectivement atteint puisque tous nos résultats sont en bonne concordance.

Nous avons renoncé à étudier le domaine métastable de l'orthoarséniate bipotassique anhydre. En effet, ces solutions manifestent une fâcheuse tendance à recristalliser au cours de la filtration et certains essais se transforment en monohydrate pendant l'agitation. Toutefois les rares essais correspondant effectivement au sel anhydre (nos 44 à 48) ont fourni des solutions plus concentrées et situées au-dessus de la courbe de solubilité du monohydrate.

L'étude du domaine de l'orthoarséniate bipotassique monohydraté n'a pas présenté de telles difficultés et nous avons pu l'explorer en entier. Dans ce domaine restreint, la densité est sensiblement constante et la viscosité toujours très élevée. La solubilité est très forte : 426 g pour 100 g d'eau, mais ne présente pas de minimum appréciable.

Cependant, ce sel existe à l'état de faux équilibre et ne devrait pas faire partie du diagramme puisque le sel stable est le trihydrate, lui aussi très soluble : 450 g pour 100 g d'eau et qui présente un léger minimum de solubilité pour le rapport $K_2O/As_2O_5 = 2$. Les équilibres sont alors atteints beaucoup plus facilement, car, quoique la densité reste élevée (1,8 à 1,9), la viscosité diminue de façon très notable, et agitation et filtration deviennent normales.

4. — Le domaine de l'orthoarséniate monopotassique anhydre est très vaste. La solubilité est relativement peu importante, mais elle croît très rapidement quand on ajoute un excès de base ou d'acide. Les résultats de nos expériences nous conduisent à admettre que ce minimum est un point singulier de la courbe de solubilité, les deux branches de courbe semblant se raccorder tangentiellement à la droite correspondant au rapport $K_2O/As_2O_5 = 1$. Ceci est en accord avec les travaux de Mouromtzev et Nazarova (1938) qui retrouvent le même phénomène dans le cas du phosphate monoammonique quoique Wendrow et Kobe (1954) qui ont repris ces travaux soient moins affirmatifs et avec ceux de Berg (1937) qui a étudié l'orthophosphate monopotassique et qui lui aussi observe un minimum de solubilité très accentué. De plus ce sel peut se présenter en faux équilibre au-delà même du point double avec l'orthoarséniate bipotassique anhydre (essai nos 49 et 50).

En accord avec tous les travaux effectués sur l'orthoarséniate monopotassique nous n'avons trouvé que le sel anhydre. Pourtant Paul, Lal, Gaind et Bawa (1952), dans leur diagramme relatif au domaine acide, ont indiqué comme seul sel stable à 20° le monohydrate, sel déjà signalé par Friedheim (1892). A notre avis ces auteurs ont dû interpréter leur diagramme d'une façon erronée, car, dans tous nos essais, le précipité obtenu toujours très bien cristallisé, s'essore parfaitement et les résultats des analyses de nos restes nous fournissent une composition très voisine du monohydrate et même souvent comprise entre le monohydrate et le sel anhydre. D'autre part, la préparation de ce corps soigneusement essoré puis centrifugé sur creuset filtrant, nous conduit

à n'admettre que cet orthoarséniate monopotassique anhydre comme phase stable du diagramme à 20°.

5. — Le biarséniate monopotassique auquel Paul, Lal, Gaïnd et Bawa (1952) dénie la possibilité d'exister a été préparé très facilement. Certes la densité et la viscosité des solutions croissent, mais l'équilibre est toujours atteint après une semaine. En poursuivant l'agitation pendant quelques mois, nous sommes arrivé à préparer de très gros cristaux caractéristiques et se séparant très aisément de leur solution. L'identification est facile, sans ambiguïté, nous pouvons affirmer que l'on obtient uniquement l'hydrate à cinq molécules. L'heptahydrate caractérisé dans le cas de l'arséniate de cuivre (Guérin et Mas, 1948) et du phosphate d'ammonium (Mouromtzev et Nazarova, 1938) n'apparaît pas ici. De plus la forme cristalline du pentahydrate permet de différencier facilement au microscope ce sel de l'orthoarséniate monopotassique anhydre et du triarséniate monopotassique auquel il peut d'ailleurs se substituer à l'état de faux équilibre (essais nos 81-82).

Il semble que Friedheim (1892) ait obtenu ce biarséniate ou tout au moins un mélange de biarséniate et d'arséniate monopotassique anhydre en voulant préparer l'orthoarséniate monopotassique monohydraté. En effet, partant d'un mélange équimoléculaire d'acide arsénique et d'arséniate monopotassique anhydre, l'évaporation qu'il poursuit en présence d'acide sulfurique doit, d'après notre diagramme, conduire à un tel mélange si elle est poussée suffisamment loin.

6. — La caractérisation du triarséniate monopotassique tétrahydraté qui appartient à un type d'arséniate inconnu jusqu'ici a été délicate. Dans le diagramme des arsénates de sodium, Serebrennikova (1939) signalait, au-delà du biarséniate, une nouvelle phase qu'elle considérait comme un biarséniate anhydre; en fait, le triarséniate monosodique, comme l'ont montré les travaux repris au laboratoire parallèlement avec nos propres essais (Guérin et Mattrat, 1957). Dans ce petit domaine, les mélanges contenant une quantité un peu importante de précipité (2 g pour 20 g de solution) qui forment une pâte très consistante où apparaissent parfois des cristaux de biarséniate, s'agitent et s'essorent très mal. La filtration d'ailleurs très longue ne permettait d'obtenir que des restes très fortement imprégnés de solution (jusqu'à 80-90 p. 100). La méthode des restes est alors inapplicable, les points solution et reste étant trop rapprochés, les erreurs deviennent considérables. Dans le cas présent nous n'obtenons pas de faisceaux convergents. Ceci nous avait conduit à admettre que l'équilibre n'était pas atteint et que nous avions un mélange de biarséniate (confirmé parfois par la présence de cristaux visibles au microscope) et d'un hydrate de l'acide arsénique. Afin d'arriver sûrement à l'équilibre, nous avons pris la précaution de ne préparer que des ensembles ne fournissant qu'un léger précipité (50 à 100 mg pour 20 g de solution) qui est alors bien cristallisé et facilement

identifiable au microscope. Malheureusement, ces quantités sont trop faibles pour permettre un dosage correct du potassium. Celui de l'arsenic, qui, par contre, peut être effectué, fournissait des valeurs un peu trop élevées pour correspondre à l'hydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sans pouvoir conclure à la présence de l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ puisque sa forme cristalline est nettement différente de celle trouvée.

L'étude du système à 40° devait toutefois nous permettre d'obtenir des cristaux de forme semblable en équilibre avec des solutions beaucoup moins visqueuses. Nous avons pu alors séparer des restes moins humides qui en aucun cas ne pouvaient être considérés comme étant constitués par des hydrates de l'acide arsénique puisque leur teneur en potassium pouvait être bien plus élevée que celle de la solution. Ces résultats militaient en faveur de l'existence d'un triarséniate monopotassique. Nous avons effectué de nouveaux essais à 20° en prenant la précaution de centrifuger longuement les restes sur des creusets filtrants puisqu'ils étaient stables à l'air et avons retrouvé des résultats identiques aux précédents, laissant supposer une hydratation de quatre ou cinq molécules. L'étude de la déshydratation de ce sel nous permet de la préciser et de la fixer à quatre molécules.

Signalons enfin, que si l'on ne prend pas la précaution d'amorcer les solutions les plus acides avec des cristaux de l'hydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ on obtient en faux équilibre le triarséniate jusqu'au point de transition avec l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui lui aussi est en faux équilibre à 20° (essais nos 91 et 92).

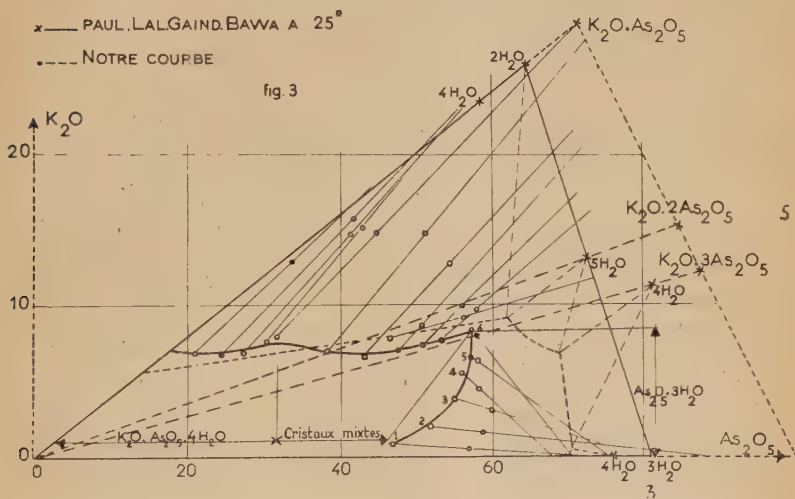
7. — Tous nos résultats concernant le domaine acide sont donc en contradiction avec ceux de Paul, Lal, Gaind et Bawa (1952). Ces auteurs qui ont examiné le système $\text{KH}_2\text{AsO}_4 - \text{H}_3\text{AsO}_4$ à 25° , ont trouvé comme seules phases l'hydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (soit H_3AsO_4) et l'orthoarséniate monopotassique monohydraté et entre les domaines de ces deux corps, ils admettent l'existence d'une large place correspondant à toute une série de cristaux mixtes de ces deux composés.

Or l'identification de H_3AsO_4 comme corps cristallisé est en opposition avec nos résultats et les diverses études sur les hydrates de l'acide arsénique : Auger (1902-1908), Menzies et Potter (1912), Kolarov (1940) et Simon et Thaler (1940). Ces auteurs prouvent que la phase stable à 25° est l'hydrate $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mais que l'on peut aussi obtenir en faux équilibre l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui n'est stable qu'à partir de 30° . Par contre, ils n'ont jamais pu caractériser le composé $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et écartent la possibilité d'existence d'un tel hydrate.

D'autre part, la solubilité de l'acide arsénique déduite de ce diagramme se situe aux alentours de 45 p. 100 en As_2O_5 , alors que toutes les données de la littérature indiquent une valeur comprise entre 70 et 72 p. 100 suivant l'hydrate : Menzies et Potter (1912), Rosenheim et Thon (1928), Guérin (1938), Mas (1949).

L'étude critique du diagramme de Paul, Lal, Gaïnd et Bawa que nous avons reproduit (fig. 3) compte tenu des constatations que nous avons faites au cours de nos propres essais et de nos résultats, nous suggère l'interprétation suivante de ces résultats singuliers.

a) Dans le domaine de l'orthoarséniate monopotassique, les coordonnées des points correspondant aux restes révèlent que ces derniers sont fortement imprégnés de solution. Dans ces conditions, la précision de la méthode diminue considérablement et comme le faisceau de ce sel



est assez étroit sur le diagramme, ces deux causes ont pu conduire ces chercheurs à conclure à l'existence d'un monohydrate.

b) Ces auteurs n'ont pas dépassé en solution une teneur de 58 p. 100 en As₂O₅ et ne pouvaient évidemment pas caractériser ni le biarséniate, ni le triarséniate qui n'existent que pour des teneurs supérieures respectivement à 61 et 69 p. 100.

c) Tous les points représentant les restes dans le domaine correspondant à H₃AsO₄ sont situés, dans notre diagramme, dans la phase liquide, ce qui semble bien prouver que l'équilibre n'est pas atteint. En effet, la durée d'agitation qui ne dépasse pas 12 heures, est certainement trop faible dans la partie la plus acide d'autant que ces auteurs semblent partir d'orthoarséniate monopotassique, d'anhydrique arsénique et d'eau. Or nous avons maintes fois observé qu'il est impossible d'obtenir une solution saturée d'acide arsénique par simple agitation à 25° du mélange anhydride arsénique-eau même en la prolongeant plusieurs jours. Une agitation de 12 heures ne doit guère fournir plus

de 40 p. 100 à 50 p. 100 en As_2O_5 . Ceci explique que dans le domaine de l'acide arsénique, la teneur en As_2O_5 décroisse très rapidement avec la teneur en K_2O , l'orthoarséniate monopotassique se dissolvant plus facilement tant que son pourcentage est important, la teneur en anhydride arsénique se maintient voisine de 58 p. 100 (points 4, 5, 6) puis décroît brutalement (points 3, 2, 1).

Il nous semble possible de nier l'existence de l'orthoarséniate monopotassique monohydraté en tant que phase en équilibre à 20°. Quant aux cristaux mixtes, ils ne sont vraisemblablement que des mélanges d'arséniate monopotassique et d'anhydride arsénique. Aucune observation au microscope qui aurait décelé de tels mélanges n'est citée par les auteurs.

8. — Il convient de souligner que dans toute l'étendue du diagramme deux phénomènes se manifestent constamment :

a) La grande solubilité de tous les arséniates de potassium conduit à des solutions de forte densité et surtout de grande viscosité.

b) La facilité avec laquelle tous ces sels peuvent rester en sursaturation et donner des équilibres métastables, explique les difficultés rencontrées pour réaliser la cristallisation de l'arséniate pentapotassique et des orthoarséniates bipotassiques.

Dans de telles conditions, l'obtention de l'équilibre stable peut devenir délicate et il convient en particulier de veiller au mode d'agitation. L'emploi d'un moteur entraînant une hélice immergée dans la solution est insuffisant, même si la vitesse de rotation est grande. Les cristaux peuvent ne pas être entraînés et la solution n'est alors plus homogène et donne lieu à la formation de couches de concentrations différentes, ce qui nous est arrivé au début de notre étude quand nous avons voulu utiliser cette méthode. Il est nécessaire d'opérer soit avec un agitateur tournant, soit avec un agitateur à secousses qui brassent convenablement le mélange.

Etablissement des diagrammes à 40° et à 60°. — La méthode employée est la même qu'à 20°. Lorsque la viscosité de la solution n'est pas trop élevée, la phase liquide est isolée en la filtrant

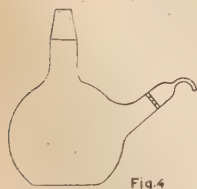


Fig. 4

sous une pression d'azote dans l'appareil représenté à la figure 4 (Monnier, 1957) qui est constitué par un ballon de 50, 100 ou 150 cm^3 à fond plat, sur lequel est fixé un creuset fritté n° 3. Une fois porté à la température voulue il est rempli de solution qui a été laissée en repos pendant 1 heure et à l'aide d'une bouteille d'azote, nous appliquons une pression de 0,5 atmosphère.

Le ballon est alors incliné et la solution, filtrée à travers le verre fritté, est recueillie dans une fiole jaugée, pesée et analysée. Pour les solutions très visqueuses, cette méthode est trop lente.

Après les avoir laissées en repos pendant une journée, nous les filtrons rapidement sur un creuset fritté n° 2, porté à la température de l'essai et la solution est recueillie dans une petite fiole qui a été tarée au préalable. Ce cas correspond aux orthoarséniates bipotassiques qui restent facilement en sursaturation et en opérant rapidement, nous n'avons jamais eu de recristallisation sur le verre fritté.

La phase solide était obtenue par filtration rapide sur le creuset de Schott n° 2 porté à la température désirée.

Ayant séparé solution et reste, nous pouvons appliquer la méthode des restes. Nous avons tracé les deux diagrammes d'équilibre à 40° puis à 60°. Par contre, nous n'avons pris aucune densité, ni aucune viscosité.

Résultats à 40°. — Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau III.

A cette température, nous avons caractérisé outre les sels stables à 20°, un nouvel hydrate de l'orthoarséniate tripotassique : le trihydrate $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$ ($K_3AsO_4 \cdot 3H_2O$). L'allure générale du diagramme reste la même et suscite toutefois les commentaires suivants :

1. — Aux limites du diagramme, les deux corps de fond diffèrent, par leur hydratation, de ceux à 20°. Nous avons en effet trouvé les hydrates $K_2O \cdot 3H_2O$ et $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ qui sont les composés normalement stables à cette température.

2. — Les domaines de stabilité de l'arséniate pentapotassique, de l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté et du biarséniate monopotassique sont beaucoup plus réduits qu'à 20°.

3. — Nous caractérisons un nouvel hydrate de l'orthoarséniate tripotassique : le trihydrate, stable dans un domaine réduit, mais pouvant, à l'état de faux équilibre, se substituer à l'arséniate pentapotassique (essais nos 9 et 10) et à l'heptahydrate (essai n° 12). D'autre part, nous l'avons préparé en équilibre avec les orthoarséniates bipotassiques trihydraté (essai n° 19) et monohydraté (essai n° 20). Si, dans le second cas, nous avons un faux équilibre, le premier, par contre, semble bien correspondre à un équilibre vrai. Il nous a été, en effet, impossible d'obtenir les points de transition orthoarséniate tripotassique heptahydraté-orthoarséniate bipotassique trihydraté ou monohydraté. L'allure de la courbe confirme cette hypothèse puisque la droite représentant les mélanges orthoarséniate trihydraté heptahydraté-orthoarséniate bipotassique trihydraté coupe les courbes de solubilité de chacun de ces sels. Il faut donc, qu'en dehors de ces deux sels, apparaisse un nouveau composé qui doit être l'orthoarséniate tripotassique trihydraté. A 40°, ce sel aurait un domaine constitué par deux plages distinctes, l'une située dans la partie la plus basique, l'autre dans la partie la plus

TABLEAU III. — *Diagramme à 40°.*

No	Solution		Reste		
	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
1	47,7	0	55,5	0	K ₂ O. 3H ₂ O.
2	47,5	1,3	54,3	0,4	
3	46,8	5,6	51,8	11,4	Mélange : K ₂ O. 3H ₂ O 5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O.
4	46,4	5,8	45,3	19,9	5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O.
5	45,9	5,75	46,1	17,8	
6	45,1	5,7	45,8	20,9	
7	42,6	13,2	45,3	24,6	Mélange : 5K ₂ O. As ₂ O ₅ . 18H ₂ O 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O.
8	42,5	13,1	45,3	22,3	
9	45,6	8,1	45,3	32,7	F. équ.
10	45,7	8,2	45,3	32,7	F. équ.
11	42,1	14,9	44,8	34,4	3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O.
12	36,1	29,5	43,2	35,4	F. équ.
13	40	19,7	40,7	30,4	Mélange : 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O.
14	35,3	21,7	36,2	28,0	3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 14H ₂ O.
15	33,1	25,0	36,0	29,4	
16	32,7	26,5	36,5	29,8	
17	33,7	32,0	36,0	30,7	
18	35,1	33,6	36,2	31,5	
19	35,8	34,5	35,7	40,6	Mélange : 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 7H ₂ O.
Zone de faux équilibres.					
20	35,7	36,7	40,7	43,5	Mélange : 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
21	34,7	37,7	39,6	48,2	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
22	32,8	40,1	39,4	48,5	
23	32,4	41,6	39,1	48,2	
24	35,3	40,1	41,6	50,3	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . H ₂ O.
25	32,3	41,8	36,4	49,7	Mélange : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O K ₂ O. As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
26	31,5	40,6	27,9	53,9	K ₂ O. As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
27	30,8	40,0	26	63,1	
Fin de la zone de faux équilibres.					
28	36,4	34,4	35,9	37,4	F. équ.
29	34,6	35,0	34,6	39,9	
30	33,0	35,1	34,3	40,7	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 7H ₂ O.
31	30,2	36,2	32,7	39,6	
32	30,0	36,5	33,0	40,3	
33	29,9	36,8	34,1	41,7	

TABLEAU III (suite).

N°	Solution		Reste		
	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
34	30,1	39,3	29,4	51,3	Mélange : 2K ₂ O . As ₂ O ₅ . 7H ₂ O K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
35	27,9	37,4	25,4	62,1	K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
36	20,6	30,4	25,5	62,4	
37	17,1	27,4	25,8	63,1	
38	7,8	13,8	23,5	57,9	
39	7,9	39,8	21,7	55,8	
40	7,9	40,8			
41	8,3	51,2	24,0	62,6	
42	9,1	63,6	24,1	64,0	
43	9,25	65,7	19,2	69,2	Mélange : K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.
44	8,4	67,8	13,6	71,1	K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.
45	8,2	68,1	14,2	71,5	
46	8,05	69,8	12,9	76,1	Mélange : K ₂ O ₂ . As ₂ O ₅ . 5H ₂ O K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O.
47	7,0	70,1	10,2	80,4	K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O.
48	6,55	70,5	10,4	79,3	
49	2,29	72,0	8,05	78,4	
50	0,2	73,8	0,7	79,0	Mélange : K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O 3As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.
51	0	73,8	0	88,4	3As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.

acide et qui encadrerait le domaine d'existence de l'heptahydrate, phénomène qui s'amplifierait aux températures supérieures.

4. — L'orthoarséniate bipotassique trihydraté est toujours le sel stable, le monohydrate et le sel anhydre se présentant encore en faux équilibre. Cependant, comme à 20°, nous avons pu tracer toute la courbe de solubilité du monohydrate puisque nous avons obtenu à la fois les points de transition avec l'orthoarséniate tripotassique trihydraté et avec l'orthoarséniate monopotassique anhydre. Le trihydrate présente un minimum de solubilité pour le rapport stœchiométrique $K_2O/As_2O_5 = 2$.

5. — L'orthoarséniate monopotassique anhydre a un domaine très étendu, comparable à celui obtenu à 20°. Il existe en faux équilibre au-delà de son point double avec l'orthoarséniate bipotassique trihydraté (essais n°s 26 et 27) et présente un minimum de solubilité qui est toutefois un peu moins accentué.

Résultats à 60°. — Les essais, dont les résultats sont consignés dans le tableau IV, nous ont permis de tracer le diagramme d'équilibre (fig. 5).

L'arséniate pentapotassique et l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté ne sont plus stables à 60° et disparaissent du diagramme. De plus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. — L'orthoarséniate bipotassique trihydraté fait encore partie du

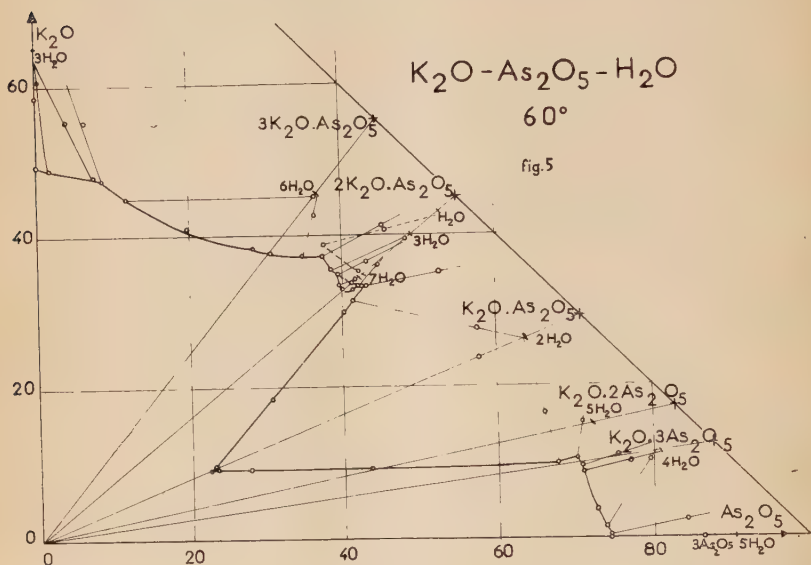


Fig. 5.

diagramme, mais son domaine très restreint se situe aux alentours immédiats de la droite de rapport $K_2O/As_2O_5 = 2$ et est encadré par celui du monohydrate qui à cette température fait partie des sels stables, le sel anhydre étant toujours en faux équilibre.

2. — L'orthoarséniate monopotassique anhydre présente toujours un minimum de solubilité mais encore moins accentué qu'à 40° .

3. — Le biarséniate monopotassique pentahydraté n'a qu'un domaine si réduit que nous n'avons pu le préparer à l'état pur. Nous l'avons obtenu toujours mélangé soit à l'arséniate monopotassique (essai n° 35), soit au triarséniate monopotassique (essai n° 36). A une température légèrement supérieure, il est vraisemblable qu'il disparaisse du diagramme.

4. — Le triarséniate monopotassique tétrahydraté apparaît entre des limites assez étendues et semble soluble à cette température.

TABLEAU IV
Diagramme d'équilibre à 60°.

N°	Solution		Reste		
	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
1	49,2	0	58,3	0	K ₂ O. 3H ₂ O.
2	49,0	1,85	60,6	0,3	
3	47,9	7,65	55,5	3,9	
4	47,5	8,45	55,3	5,05	Mélange : K ₂ O. 3H ₂ O 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O.
5	47,6	8,55	45,5	35,1	3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O.
6	47,8	8,65	46,3	24,5	
7	44,8	11,7	44,5	36,5	
8	43,9	13,0	45,2	36,3	
9	40,9	19,7	45,0	33,3	
10	38,5	28,2	43,0	34,5	
11	37,7	30,7			
12	37,4	34,5	42,5	36,5	Mélange : 3K ₂ O. As ₂ O ₅ . 6H ₂ O 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
13	37,2	37,4	41,0	45,4	
14	35,5	38,5	39,4	48,5	F. équ. : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
15	33,6	41,1	38,6	47,2	
16	37,6	38,9	40,5	45,5	F. équ. } 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . H ₂ O.
17	34,9	42,6	41,2	50,3	
18	34,8	39,3	36,9	43,5	Mélange : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 7H ₂ O.
19	33,4	30,7	34,2	41,6	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 7H ₂ O.
20	32,7	30,8	34,2	41,7	
21	32,8	41,2	34,1	41,8	
22	33,2	41,8	35,2	44,5	Mélange : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 7H ₂ O 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
23	33,2	42,1	39,6	48,4	2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O.
24	32,8	43,3	35,2	52,6	Mélange : 2K ₂ O. As ₂ O ₅ . 3H ₂ O K ₂ O. As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
25	32,7	43,2	26,6	62,6	K ₂ O. As ₂ O ₅ . 2H ₂ O.
26	31,5	41,2	27,5	57,3	
27	30,7	40,7	28,6	54,3	
28	18,6	30,8	24,7	59,4	
29	9,6	22,9	23,7	57,6	
30	9,15	22,4			
31	9,1	23,2			
32	9,05	27,6	22,3	56,7	
33	9,2	43,5	16,5	65,8	
34	10,1	67,7			

TABLEAU IV (suite).

N°	Solution		Reste		
	K ₂ O	As ₂ O ₅	K ₂ O	As ₂ O ₅	Observations
35	10,4	70,0	15,4	70,9	Mélange : K ₂ O . As ₂ O ₅ . 2H ₂ O K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.
36	9,4	70,6	10,7	75,3	Mélange : K ₂ O . 2As ₂ O ₅ . 5H ₂ O K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O.
37	9,1	71,0	10,1	77,0	K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O.
38	8,3	72,6	8,95	78,1	
39	3,8	72,6			
40	2,75	73,7	10,1	79,5	
41	1,5	73,8	9,9	81,4	
42	0,2	74,2	2,3	84,1	Mélange : K ₂ O . 3As ₂ O ₅ . 4H ₂ O 3As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.
43	0	74,3	0	86,1	3As ₂ O ₅ . 5H ₂ O.

Comparaison des diagrammes obtenus à ceux des phosphates et des arséniates alcalins. — I. PHOSPHATES DE POTASSIUM. — Les propriétés des phosphates et des arséniate de potassium sont très voisines et le diagramme d'équilibre K₂O — P₂O₅ — H₂O établi par Ravitch (1936), Berg (1937-1938), Flatt, Brunisholz et Bourgeois (1956) est tout à fait comparable à celui des arséniate. On retrouve en effet :

- les orthophosphates tripotassiques hepta et trihydraté,
- les orthophosphates bipotassiques trihydraté et anhydre,
- l'orthophosphate monopotassique anhydre,
- le biphosphate monopotassique pentahydraté et l'allure générale des courbes de solubilité est la même.

Le domaine des orthophosphates tripotassiques est important, la solubilité de ces sels très élevée et le trihydrate peut lui aussi exister facilement en faux équilibre au lieu et place de l'heptahydrate. Les orthophosphates bipotassiques ne sont stables que dans une zone très réduite. La solubilité et la viscosité sont très grandes et la sursaturation est la règle. Comme pour l'orthoarséniate correspondant, l'obtention du trihydrate est délicate et ce sel présente un minimum de solubilité marqué pour le rapport stœchiométrique K₂O/P₂O₅ = 2, minimum inexistant pour le sel anhydre. Ce dernier sel est facilement étudié en faux équilibre et Berg (1957) a pu trouver son point de transition avec l'orthophosphate tripotassique trihydraté. Quant au domaine de l'orthophosphate monopotassique anhydre, il est le plus étendu et la solubilité

du sel pur est très faible, comparée avec celle des autres composés, mais elle croît très rapidement lorsqu'on ajoute un excès de base ou d'acide. Le minimum obtenu est très aigu. Enfin le biphosphate monopotassique n'existe que pour des teneurs élevées en K_2O (supérieures à 6 p. 100 à 20°). De plus son domaine peut se prolonger en faux équilibre dans la zone la plus acide.

Il existe cependant certaines différences :

— Le phosphate pentapotassique n'existe pas à 20° comme nous l'avons vérifié en amorçant des essais avec des germes d'arséniate. Signalons toutefois que l'allure de la courbe de solubilité semble confirmer cette absence à 20°, tandis qu'à 0°, elle rend possible la présence d'un tel composé à des températures plus basses. Nous n'avons pas pu contrôler cette hypothèse ne disposant pas d'agitateurs tournants nous permettant de travailler au-dessous de 20°.

— L'orthophosphate bipotassique monohydraté n'a pas été signalé comme phase stable des diagrammes. Cette absence semble due à une cristallisation délicate et à un domaine de stabilité très réduit. En effet, Selva (1935) signale qu'une de ses préparations, effectuée dans des conditions comparables aux nôtres, l'a conduit à admettre sans ambiguïté qu'il devait exister un orthoarséniate bipotassique monohydraté, car la courbe de déshydratation en atmosphère humide (saturée à 15°) de ce composé ne permettait pas de le considérer comme un mélange de trihydrate et de sel anhydre, mais il n'a pas pu reproduire cette préparation. Ce sel serait stable dans les conditions où il opérait entre 45° et 54° (Cornec, Schreiber et Selva, 1934). De plus les courbes de déshydratation de l'orthophosphate bipotassique trihydraté sous vide (Lauffenburger, 1932) présentent un changement de pente très net pour la valeur correspondant au monohydrate et même, dans un cas, un palier. Comme le signale Selva, il semble difficile d'imputer cette anomalie uniquement à une fusion partielle du trihydrate. Ces remarques nous conduisent à admettre l'existence d'un orthophosphate bipotassique monohydraté, stable dans un très faible intervalle de température et qui doit être, comme dans le cas de l'arséniate, très difficile à obtenir sans germes d'autant que le trihydrate se prépare relativement facilement. Il convient de signaler qu'en ce qui nous concerne, une fois en possession de trihydrate, la préparation du monohydrate s'est révélée pratiquement impossible sans apport de germes, même dans son domaine de stabilité et, si nous avons eu, au début de nos travaux, la possibilité de préparer le trihydrate, nous n'aurions probablement pas isolé le monohydrate.

Nous n'avons pas obtenu de triphosphate monopotassique, même en amorçant avec des cristaux de triarséniate monopotassique. L'existence de ce dernier sel semble liée à la présence de l'hydrate cristallisé $3As_2O_3 \cdot 5H_2O$, dont l'homologue n'a jamais été isolé dans le cas de

l'anhydride phosphorique où, par contre, l'acide phosphorique H_3PO_4 est connu comme composé défini.

Enfin, nous n'avons pas pu préparer d'arséniate intermédiaire entre l'orthoarséniate monopotassique et l'orthoarséniate bipotassique. En règle générale, de tels composés : triphosphates pentabasiques, présents dans tous les diagrammes des phosphates alcalins, n'ont jamais été signalés dans le cas des arséniates.

2. ARSÉNIATES ET PHOSPHATES D'AMMONIUM. — Le diagramme des arséniates d'ammonium que nous avons établi (Guérin et Duc-Maugé, 1957) permet de constater que la partie acide est identique à celle des arséniates de potassium, existence de :

- triarséniate monoammonique tétrahydraté,
- biarséniate monoammonique pentahydraté,
- orthoarséniate monoammonique anhydre peu soluble à l'état pur, mais dont la solubilité croît très rapidement en présence d'un léger excès d'acide arsénique ou d'ammoniaque.

Il n'existe, par contre, que l'orthoarséniate biammonique anhydre, dont la solubilité est grande et le domaine de stabilité très réduit.

Celui de l'orthoarséniate triammonique (le trihydrate) est très étendu et limité par une courbe de solubilité ayant une forme assez comparable à celle de l'orthoarséniate tripotassique. Mais sa solubilité est très faible.

Enfin, nous n'avons pas isolé d'arséniate pentaammonique.

Le diagramme des phosphates d'ammonium établi par Mouromtzev et Nazarova (1938), Brosheer et Anderson (1946), Flatt, Brunisholz et Chapuis-Gottreux (1951) est très semblable à celui des arséniates et permet de tirer des conclusions analogues.

3. ARSÉNIATES ET PHOSPHATES DE SODIUM. — L'établissement de ces deux diagrammes a donné lieu à de nombreuses études dont les plus récentes sont pour les phosphates celles de Bell (1949) et de Wendrow et Kobé (1952-1954) et pour les arséniates celles de Menzel et Hagen (1937), Serebrennikova (1939) et de Guérin et Mattrat (1957). Ces deux diagrammes, qui présentent des analogies remarquables, se différencient nettement de celui des arséniates de potassium.

Nous retrouvons aussi ici un grand nombre de composés et en particulier un triarséniate monosodique et un biarséniate monosodique, mais en dehors de cette partie du domaine acide les différences sont importantes.

L'orthoarséniate monosodique est le monohydrate, son domaine de stabilité est réduit et sa solubilité beaucoup plus grande que celle de l'orthoarséniate monopotassique.

Inversement, l'orthoarséniate bisodique (heptahydrate) est peu soluble et existe dans un domaine plus important que celui du monosodique.

Dans le domaine basique, les différences deviennent plus accentuées. Il n'a pas été isolé d'arséniate pentasodique mais, par contre, quatre hydrates de l'orthoarséniate trisodique : tri, tétra, octo et dodécahydrate, dont aucun ne correspond aux hydrates de l'orthoarséniate tripotassique. De plus les solutions, dont le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5$ ou P_2O_5 est supérieur à 3 et la teneur en Na_2O inférieure à 15 p. 100, sont en équilibre avec un solide considéré longtemps comme un orthoarséniate ou un orthophosphate trisodique bien que le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5$ ou P_2O_5 soit supérieur à 3 et voisin de 3,25 et qui répond donc à la formule $4(3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Menzel propose de les appeler les sels ψ et, pour lui, ils résulteraient de la substitution par de la soude d'une partie de l'eau d'hydratation, de telle sorte que le sel ayant la composition-limite pourrait être représenté par la formule :



tandis que Serebrennikova propose une formule dérivant de l'hydroxyapatite $3(\text{Na}_3\text{AsO}_4)\text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et pense qu'au-delà il existe un arséniate tétrasodique. Or, les résultats de Guérin et Matrat (1957) ne confirment pas cette hypothèse, puisque, pour des teneurs en Na_2O supérieures à 15 p. 100, ces auteurs retrouvent de véritables orthoarséniates trisodiques, comme Wendrow et Kobé (1952) avaient déjà, dans des conditions sensiblement identiques, retrouvé de véritables orthophosphates trisodiques. D'autre part, les spectres de rayons X restant les mêmes, il ne semble pas que l'on puisse parler de solutions solides. Enfin l'excès de soude peut être remplacé, dans les deux cas, par des sels tels que le chlorure, le bromure ou l'hypochlorite de sodium, toujours sans altérer les spectres de rayons X. Guérin pense que ce sont plutôt des composés d'inclusion comparables à ceux mis en évidence par Bergen (1940) et par Cramer (1954), d'autant que la structure cristalline de l'orthophosphate trisodique est hexagonale et ne s'oppose donc pas à une telle conclusion.

Dans le cas du potassium, de tels composés n'ont jamais été signalés. Nous avons tenté sans succès d'isoler une arsénioapatite chlorée et il ne paraît pas possible de mettre en évidence le même phénomène, quoique l'orthophosphate tripotassique trihydraté soit lui aussi de structure hexagonale.

Signalons que dans toute cette partie du diagramme la teneur en As_2O_5 des solutions reste faible. Elle est toujours inférieure à 1 p. 100 alors que dans le cas du potassium elle reste supérieure à 11 p. 100 pour le tripotassique et 3,3 p. 100 pour le pentapotassique.

Cette rapide comparaison nous permet d'une part de vérifier la très grande analogie phosphate-arséniate dont beaucoup de composés sont isomorphes et peuvent même syncristalliser en toutes proportions et

d'autre part de retrouver le comportement différent des sels de sodium par rapport au groupe potassium-ammonium.

CHAPITRE III

Préparation et propriétés des arséniates de potassium.

De l'examen des diagrammes d'équilibre, nous pouvons facilement déduire comment on peut préparer les divers arséniates de potassium et choisir pour chaque sel le mode opératoire qui nous apparaît préférable.

1. *Triarséniate monopotassique.* — La préparation du triarséniate monopotassique nécessite une solution d'acide arsénique renfermant de 70 à 72 p. 100 d'anhydride arsénique, donc saturée par rapport à l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (70 p. 100) (Menzies et Potter, 1912), de l'orthoarséniate monopotassique anhydre qui se trouve dans le commerce ou du biarséniate monopotassique.

20 g d'orthoarséniate monopotassique anhydre ou 25 g de biarséniate monopotassique sont mis à agiter avec 25 g de la solution d'acide arsénique, de préférence à une température de 40° à 60° pendant une semaine. La solution est laissée au repos 24 heures puis décantée. Le solide est alors filtré, puis séché soigneusement sur plaques poreuses ou centrifugé sur creuset filtrant.

Ce sel se présente en petits prismes à angles très nets facilement identifiables et très caractéristiques. Ils se colorent brillamment en lumière polarisée, mais leur petite taille rend les mesures délicates.

Bien que peu sensible à la vapeur d'eau, il faut le conserver à l'abri de l'humidité. Il ne se dissout que relativement lentement dans l'eau froide, se différenciant par là des autres arséniates de potassium et se rapprochant plutôt de l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. L'examen du diagramme d'équilibre montre qu'il est hydrolysable aux températures inférieures à 60° et se transforme en biarséniate monopotassique pentahydraté.

2. *Biarséniate monopotassique.* — On utilise une solution moins concentrée que pour le triarséniate monopotassique (65 à 70 p. 100).

50 g d'orthoarséniate monopotassique anhydre sont agités à froid pendant 15 jours avec 100 g d'une solution d'acide arsénique (68 p. 100). Le précipité est alors filtré, puis séché sous acide sulfurique. Il est constitué par de beaux cristaux qui grossissent si on poursuit l'opération pendant plusieurs mois.

Ce sont des prismes, aplatis suivant un plan et qui appartiennent probablement au système monoclinique comme leur homologue du césium (Ferrari, Nardelli et Cingi, 1956). Actifs à la lumière polarisée, leur section la plus allongée présente une extinction droite.

Ils sont hygroscopiques et se dissolvent très facilement dans l'eau, se distinguant nettement du triarséniate monopotassique. L'examen des diagrammes d'équilibre montre qu'ils sont hydrolysables et se transforment sous l'action de l'eau en orthoarséniate monopotassique anhydre. L'alcool absolu produit le même effet. Par contre, on peut les laver à l'éther anhydre pour éliminer la solution qui les imprègne.

3. Orthoarséniate monopotassique. — Ce sel, qui se trouve dans le commerce, se prépare très facilement. Une solution 6 N d'acide arsénique (230 g d'anhydride arsénique par litre) est neutralisée par un volume sensiblement égal d'une solution de potasse ou de carbonate de potassium 2 N jusqu'à virage au vert-bleu du bleu de bromocrésol. La solution est ensuite concentrée par ébullition jusqu'à apparition des premiers cristaux. Par refroidissement lent, de très beaux cristaux se forment. On essore et sèche à 100°-110°. La solution restante peut être concentrée à nouveau. Il est bon de purifier le précipité par une ou plusieurs recristallisations dans l'eau.

L'orthoarséniate monopotassique anhydre cristallise dans le système quadratique (Helmholz et Lévine 1942). Il donne facilement des monocristaux. Il est peu sensible à la vapeur d'eau.

4. Orthoarséniates bipotassiques. — Une solution de rapport stœchiométrique $K_2O/As_2O_5 = 2$ sera préparée :

a) en neutralisant jusqu'au virage au rose pâle de la phénolphthaléine une solution 6 N d'acide arsénique par une solution 2 N de potasse (un volume pour deux volumes);

b) en dissolvant 120 g d'arséniate monopotassique anhydre dans 333 cm³ d'une solution de potasse 2 N;

c) en ajoutant lentement pour éviter un trop gros échauffement 47 g d'orthoarséniate monopotassique dans 100 g d'orthoarséniate tripotassique heptahydraté fondu par chauffage à 60°.

A partir de ces solutions, l'hexahydrate se prépare facilement à 0° et le sel anhydre au-dessus de 100°. Par contre, il est nécessaire d'amorcer la cristallisation avec des germes pour obtenir soit le trihydrate entre 20° et 40°, soit le monohydrate entre 70° et 80°. L'essorage de ce dernier sel et du sel anhydre doit s'effectuer au-dessus de 70°, si le trihydrate a déjà été préparé, la solution souillant les cristaux pouvant fournir ce dernier sel à froid.

A. HEXAHYDRATE. — La solution (*a*) est réduite au quart ou la solution (*b*) de moitié par évaporation à chaud. L'ensemble est refroidi

dans de la glace fondante tandis qu'une petite partie, portée dans un mélange neige carbonique-acétone, fournit les germes nécessaires. Le précipité est essoré rapidement, fondu, puis recristallisé par la même méthode. On le conserve à une température inférieure à 10° .

Les cristaux se présentent en prismes allongés ne permettant pas de faire des mesures optiques, car ils fondent.

B. TRIHYDRATE. — Nous n'avons jamais pu obtenir directement ce composé. La solution (c) ou celle obtenue à partir de l'hexahydrate est amorcée avec des germes d'orthoarséniate ou d'orthophosphate bipotasique trihydraté. Le précipité est essoré et séché rapidement sur plaques poreuses. Les solutions (a) ou (b) doivent être réduites respectivement au huitième ou au quart.

Comme le précédent, les cristaux sont des prismes allongés ou des aiguilles très fines, actives à la lumière polarisée et à extinction droite. Très hygroscopiques, ils doivent être conservés à l'abri de l'humidité, mais sous vide ou sous acide sulfurique, ils se transforment en sel anhydre. Ils fondent à $68^{\circ}5$ dans leur eau de cristallisation.

C. MONOHYDRATE. — Il faut opérer entre 70° et 80° et amorcer pour avoir sûrement ce corps. A titre indicatif, nous donnons les méthodes qui nous ont fourni des germes de ce composé au début de nos travaux alors que nous n'étions pas en possession de trihydrate.

Les solutions (a) et (b) concentrées comme pour la préparation du trihydrate ou la solution (c) sont placées dans un exsiccateur à acide sulfurique. On fait le vide et toutes les semaines on agite pour homogénéiser la solution. Au bout de quelques mois, on voit apparaître des cristaux de monohydrate qui grossissent lentement.

En concentrant à une température inférieure à 80° , jusqu'à apparition d'une légère pellicule en surface, au cours du refroidissement, nous avons pu préparer de très petits cristaux de monohydrate. Mais la viscosité de la solution est telle que l'essorage et la dessiccation sont pratiquement impossibles. Il faut centrifuger sur creusets filtrants.

Nous avons obtenu soit des petits losanges dont un angle était voisin de 60° , et qui s'éteignaient suivant les diagonales, soit des prismes allongés à extinction droite. Ils sont hygroscopiques mais stables sous acide sulfurique.

D. SEL ANHYDRE. — Les solutions (a), (b) ou (c) sont évaporées à chaud jusqu'à ce qu'il se forme un précipité abondant. La solution est alors décantée et le précipité essoré le plus rapidement possible à chaud, mais les cristaux sont très petits. Il est possible après avoir concentré une solution sous vide sulfurique comme pour le monohydrate, en amorçant avec ces petits cristaux, d'obtenir de beaux prismes.

Comme les précédents, dont ils sont indiscernables au microscope, ils se présentent soit sous forme de petits losanges dont un angle est

voisin de 60° et qui s'éteignent suivant les diagonales, soit en prismes allongés à extinction droite. Stables sous vide, ils sont hygroscopiques et doivent être conservés à l'abri de l'humidité.

5. *Orthoarséniate tripotassiques*. — A. HEPTAHYDRATE. — A 200 g d'une solution de potasse à 40 p. 100 en K_2O , on ajoute lentement pour éviter un trop gros échauffement, 155 g d'orthoarséniate monopotassique anhydre. On refroidit la solution dans de la glace, jusqu'à apparition des premiers cristaux, et on laisse la cristallisation se poursuivre à la température ambiante pendant une demi-journée. On filtre, sèche rapidement sur plaques poreuses ou centrifuge sur creusets filtrants.

Les cristaux sont soit des petits bâtonnets qui, si la cristallisation a été lente, forment des prismes allongés à extinction droite, soit des hexagones irréguliers. Ils fondent à $50^{\circ}5$ dans leur eau de cristallisation et la solution obtenue se maintient facilement en sursaturation. Très sensibles à la vapeur d'eau, on ne peut les conserver sous acide sulfurique car ils se déshydratent.

B. TRIHYDRATE. — a) Par dessiccation sous vide de l'heptahydrate, on obtient le trihydrate, cristallisé. En le reprenant dans un agitateur à 60° par une solution d'heptahydrate fondu, pendant une semaine, il se forme de très beaux cristaux de trihydrate.

b) 120 g d'orthoarséniate monopotassique anhydre sont mélangés à 123 g de potasse pentahydratée ($K_2O \cdot 5H_2O$) obtenue en faisant cristalliser à 20° une solution sursaturée. On ajoute 5 cm³ d'eau et on agite à 60° pendant une semaine. On peut remplacer la potasse par 133 g de solution saturée à 40° (46 p. 100 en K_2O).

Ce sel forme de gros prismes peu allongés, actifs à la lumière polarisée et présentant une extinction droite. Très sensibles à l'humidité, ils se transforment rapidement en heptahydrate puis fondent. Ils sont stables sous le vide sulfurique.

6. *Arséniate pentapotassique*. — A 100 g d'une solution saturée de potasse (44 p. 100 en K_2O), on ajoute lentement 50 g d'orthoarséniate tripotassique heptahydraté ou 18 g d'orthoarséniate monopotassique anhydre. On laisse reposer la solution obtenue pendant une semaine. Si la cristallisation ne s'est pas produite, on refroidit une partie dans la glace fondante et on amorce avec les germes ainsi préparés.

Nous avons obtenu ce sel en petits cristaux ressemblant à des cubes et pouvant se grouper en trémies, ou en gros cristaux à base carrée, apparemment inactifs à la lumière polarisée. Très sensibles à la vapeur d'eau, ils doivent être conservés au sein de leur solution. L'examen du diagramme d'équilibre montre qu'ils s'hydrolysent en présence d'eau en arséniate tripotassique heptahydraté.

CHAPITRE IV

Étude de la solubilité des arséniates de potassium et action de la chaleur sur ces sels.

Après avoir établi le diagramme d'équilibre des arséniates de potassium à 20° , 40° et 60° et précisé les conditions de préparation et les propriétés de ces divers sels, nous étudierons dans ce chapitre les différents hydrates qu'ils peuvent fournir en fixant, lorsque cela est possible, leurs domaines de stabilité. Pour cela, nous avons, d'une part établi les courbes de solubilité des trois arséniates qui ne sont pas hydrolysables : orthoarséniates mono, bi et tripotassiques, d'autre part, nous avons suivi la déshydratation de tous les arséniates par trois méthodes :

1. — Chauffage sous vide jusqu'à poids constant.
2. — Déshydratation à différentes températures sous une pression donnée.
3. — Pyrolyse à la thermobalance.

Ces résultats recourent ceux fournis par les courbes de solubilité. De plus nous nous sommes attaché à mesurer les tensions de vapeur de certains composés.

Enfin en pyrolysant les sels anhydres sous vide, nous avons pu étudier leur stabilité et leur comportement vis-à-vis de la chaleur.

Solubilité des arséniates de potassium. — Les résultats des diagrammes d'équilibre à 20° , 40° et 60° montrent que seuls les orthoarséniates mono, bi et tripotassiques ne sont pas hydrolysables et que le triarséniate monopotassique ne l'est plus au-dessus de 60° . Nous avons établi les courbes de solubilité des trois premiers sels dans toute l'étendue de leur domaine accessible aux mesures à la pression atmosphérique.

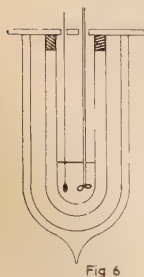


Fig 6

Pour les températures inférieures à 20° , nous avons utilisé la méthode cryoscopique, consistant à suivre la courbe de refroidissement, en prenant toutefois la précaution d'ajouter des germes pour éviter les retards à la cristallisation, puis la courbe de réchauffement d'une solution connue. Nous employons comme cryostat, un vase de Dewar à l'intérieur duquel plongent deux tubes concentriques T_1 et T_2 en verre pyrex de diamètre et de longueur suffisamment différents pour réaliser une chemise d'air capable de ralentir la vitesse de refroidissement (fig. 6). Un agitateur, entraîné par un moteur, permet d'homogénéiser le liquide

à l'intérieur du tube T_2 . On lit la température sur un thermomètre à mercure gradué en dixièmes de degré. En substituant au premier Dewar, un deuxième Dewar porté à une température convenable, nous établissons la courbe de réchauffement.

De cette façon, nous obtenons les températures de cristallisation et de fin de fusion en utilisant comme mélanges réfrigérants : la glace (5° à 20°), les mélanges glace-sel (5° à -5°) et neige carbonique-alcool-eau (-5° à -30°). Cette méthode, qui est très précise lorsque le précipité est constitué par de la glace, l'est beaucoup moins quand apparaît un hydrate d'un orthoarséniate. Le changement de pente est alors peu net. La précision ne dépasse pas un demi-degré mais l'erreur commise ainsi est au plus égale à celle correspondant à l'analyse de la solution de départ, qui ne peut pas être obtenue par pesée directe puisqu'on n'est jamais sûr du taux d'hydratation exact des orthoarséniates.

Nous avons préféré, pour les températures supérieures à 20° , atteindre l'équilibre en utilisant les agitateurs tournants qui nous ont servi pour l'établissement de nos diagrammes d'équilibre. Nous prélevons les échantillons de solution comme nous l'avons indiqué. Au-delà de 90° , nous laissons l'essai reposer pendant 2 heures et avec une pipette préalablement chauffée et munie d'un léger tampon de papier-filtre, nous aspirons rapidement une quantité de liquide suffisante pour effectuer les analyses. Les températures d'ébullition des solutions saturées ont été déterminées dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Les résultats sont groupés dans les tableaux V, VI et VII et nous avons tracé les trois courbes de solubilité.

I. ORTHOARSÉNIATE MONOPOTASSIQUE — Tableau V, fig. 7, courbe I.

Dans toute l'étendue du domaine de stabilité, nous n'avons caractérisé que le sel anhydre et la courbe de solubilité ne comprend que deux branches AB et BC. La partie AB correspond à la précipitation de la glace et BC à l'orthoarséniate monopotassique anhydre. Le point cryohydratique B a pour coordonnées $-2^\circ 9$ et 15,5 p. 100 (solubilité exprimée en grammes de sel dans 100 g d'eau). La solubilité croît vite et assez régulièrement jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée : point C, 105° et 49,5 p. 100.

Paul, Lal, Gaiind et Bawa (1953), qui ont établi cette courbe de solubilité (en pointillés dans la figure 7), trouvent en outre le monohydrate (branche CD'), le point cryohydratique B' étant situé à $-3^\circ 6$ et 20,15 p. 100. En examinant les résultats de ces auteurs, on remarque que l'allure des diverses branches de leur courbe est en contradiction avec les lois de la thermodynamique. En effet, la solubilité du sel anhydre croissant plus vite que celle du monohydrate, à une température légèrement inférieure à $59^\circ 6$, le sel anhydre devrait être moins soluble que le monohydrate et deviendrait, conformément à la thermo-

TABLEAU V

Solubilité de l'orthoarséniate monopotassique.

Températures	Grammes de KH_2AsO_4 dans 100 g de solution	Solides
— 1	5,5	Glace. Eutectique : glace + $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B).
— 1,95	10,4	
— 2	10,9	
— 2,55	14,5	
— 2,9	15,5	
0	15,7	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
9	18,8	
20	22,0	
30	25,1	
40	28,6	
45	29,9	
50	32,1	
55	33,2	
60	35,1	
83	42,8	
100	48,3	Ébullition de la solution C.
105	49,5	

dynamique, le composé le plus stable. Pour la même raison, le monohydrate le serait au-dessus de 59°6. Dans ces conditions, il faudrait inverser les domaines de ces deux sels et admettre que le monohydrate serait stable à plus haute température que le sel anhydre. Une élévation de température favoriserait la fixation de molécules d'eau d'hydratation ce qui constitue une anomalie non signalée jusqu'ici. D'ailleurs notre diagramme d'équilibre à 60° ne révèle pas la présence de monohydrate. Il nous paraît vraisemblable que le point C' n'est pas un point de transition, et ne représente qu'un changement de la pente de la courbe de solubilité, plus accentuée que sur la nôtre, car les solubilités trouvées par ces auteurs sont plus fortes que celles que nous avons obtenues aux basses températures. Il convient de souligner, comme le montre notre diagramme d'équilibre à 20°, que le moindre excès de potasse ou d'acide arsénique augmente de façon non négligeable la solubilité et que ce phénomène, encore assez sensible à 40°, disparaît à 60°. Ceci nous a conduit à purifier très soigneusement l'orthoarséniate que nous utilisons pour cette étude. Nous avons effectué cinq recristallisations successives, en prenant de plus la précaution de centrifuger le précipité sur creuset filtrant entre chaque précipitation.

Quant à la solubilité à 0°, elle a été obtenue en laissant 1 heure dans un thermostat une solution préparée à 18°. En opérant de cette manière, nous avons retrouvé des nombres voisins de ceux indiqués par ces

auteurs. Mais l'équilibre est loin d'être atteint puisque, après 48 heures, la solubilité continue à décroître. Inversement, un mélange eau-sel mis à 0° voit sa solubilité croître dans le même intervalle de temps.

Puisque notre diagramme à 60° ne révèle pas la présence de monohydrate, nous avons pensé que si ce dernier sel existait, il n'aurait qu'un

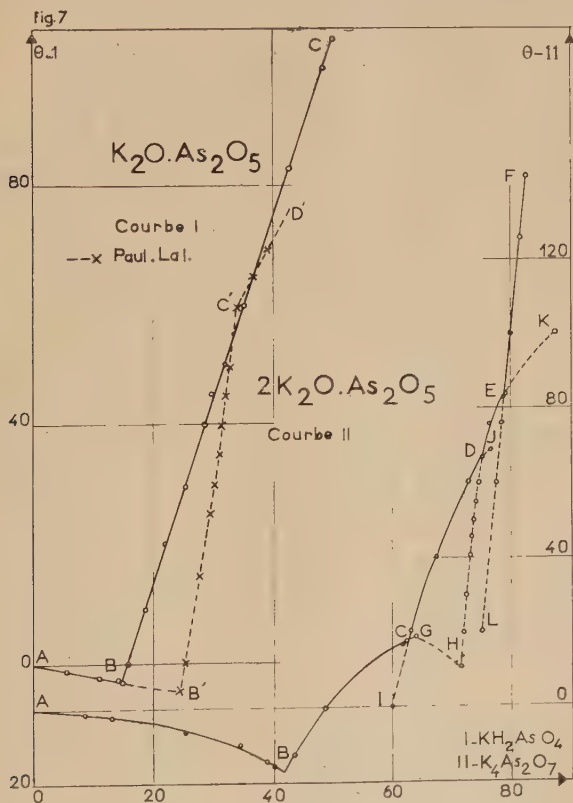


Fig. 7.

domaine très restreint voisin de 0°. Pour le vérifier, nous avons soigneusement analysé le précipité obtenu après avoir laissé pendant une semaine dans un frigidaire à -4° , une solution un peu plus riche que celle correspondant au point eutectique et agité ensuite pendant une journée à 0°. Tous ces essais se sont révélés négatifs, et n'ayant jamais pu isoler le monohydrate, nous pensons que, dans ces conditions, seul le sel anhydre existe.

2. ORTHOARSÉNATES BIPOTASSIQUES. — Tableau VI, fig. 7, courbe II. En ce qui concerne les orthoarsénates bipotassiques leur domaine

TABLEAU VI

Solubilité des orthoarséniates bipotassiques.

Températures	Grammes de $K_4As_2O_7$ dans 100 g de solution	Solides
— 1,7	8,2	Glace.
— 3	16,0	
— 6,5	25,5	
— 10	34,6	
— 14,5	39,1	
— 15	40,3	Eutectique : glace + $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$ (B).
— 17	41,9	
— 12	43,7	$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$.
— 0	47,8	
16	61,9	
17,5	63,1	Point de transition C : $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$ + $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$.
18,8	64,1	$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$ (G)
(10,5)	(71,5)	Point de transition H : $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 13H_2O$ + $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$.
0	60,1	(I)
20	63,1	
40	66,4	$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$
60	72,5	
68,5	76,7	(J)
66,5	74,9	
		Point de transition D : $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$ + $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$.
20	71,9	$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$.
30	72,4	
40	72,9	
45	73,2	
50	73,8	
55	74,3	
60	74,7	
75	76,6	
95-100	88,5	
84	78,7	
		(K)
		Point de transition E : $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$ + $2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$.
20	75,0	(L)
60	77,5	
75	78,1	$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$
100	79,8	
130	81,7	
143	82,5	Point d'ébullition de la solution F.

s'étend entre -17° et 143° et la courbe de solubilité comprend cinq branches correspondant aux solides suivants : la glace (AB), l'orthoarséniate bipotassique hexahydraté (BCGH), le trihydrate (ICDJ), le monohydrate (HDEK) et le sel anhydre (LEF), qui se raccordent par le point cryohydratique B et les trois points de transition C, D et E.

Le point cryohydratique B se situe à -17° , température à laquelle la solubilité est déjà élevée puisqu'elle est de 41,9 p. 100 exprimée en grammes de $K_4As_2O_7$ dans 100 g de solution, soit 184 g d'hexahydrate pour 100 g d'eau. Lors de l'établissement de cette courbe, nous n'avions pas encore isolé le trihydrate et l'allure du diagramme révélait la présence d'un hydrate intermédiaire entre l'hexa et le mono, puisqu'à son point de fusion : point G, $18^{\circ}8$, l'hexahydrate fournit une solution trop peu concentrée pour que le monohydrate puisse cristalliser. Toutefois, nous avons essayé de prolonger la courbe de solubilité de l'hexahydrate, jusqu'au point de transition avec le monohydrate : point H. Mais les résultats trouvés sont douteux : 10° à 11° , environ 71 p. 100, la viscosité des solutions devenant telle qu'il est pratiquement impossible de penser que l'équilibre est atteint.

Disposant de germes de trihydrate, nous avons pu étudier la branche correspondante CD. Pour le point de transition C entre l'hexa et le trihydrate, nous avons trouvé une température comprise entre 17° et $17^{\circ}5$ en accord avec celle indiquée par Selva (17°), pour une concentration de 61,9 p. 100. Ce composé est stable jusqu'à $66^{\circ}5$, fond dans son eau de cristallisation à $68^{\circ}5$, point J (même température que celle trouvée par Selva) et peut exister déjà à 0° (point I).

Le monohydrate a un domaine de stabilité étroit : de $66^{\circ}5$ à 84° . Cependant, en faux équilibre, il existe dès 10° environ, comme nous l'avons déjà signalé : point de transition H et, d'autre part, sa fusion, qui est peu nette, se produit vers 95° - 100° (point K).

Il en est de même du sel anhydre qui, stable au-dessus de 84° , a été isolé à 20° (point L). Sa solution saturée bout à 143° pour une concentration de 82,5 p. 100 (point F). Nous devons signaler que ces mesures ne sont pas très précises, surtout en ce qui concerne le précipité qu'il est pratiquement impossible de débarrasser de la solution qui l'imprègne. Il se peut qu'à 143° le sel stable ne soit pas le sel anhydre mais l'hémihydrate du pyroarséniate qui a été isolé dans la déshydratation des orthoarséniates bipotassiques. L'analyse du précipité ne peut nous renseigner sur ce point puisqu'il est toujours fortement souillé de solution. D'autre part, si la solubilité croît assez vite avec la température dans le cas du trihydrate et surtout de l'hexahydrate, cette variation devient faible pour le monohydrate et pratiquement nulle pour le sel anhydre. Un changement de la pente de la branche EF révélant l'existence d'un nouveau composé ne peut être discerné.

La solubilité reste très grande dans ce domaine et les équilibres sont assez délicats à obtenir, la viscosité étant toujours importante et la cris-

TABLEAU VII. — *Solubilité des orthoarséniates tripotassiques.*

Températures	Grammes de K_3AsO_4 dans 100 g de solution	Solides
— 1	6,1	Glacé.
— 2,5	11,3	
— 5,5	20,1	
— 10	28,5	
— 12,5	30,6	
— 15,5	33,5	
— 23,5	39,5	
— 28	42,0	Eutectique : glace + $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 20$ (ou 22) H_2O (B).
— 29	43,2	
— 27	44,0	
— 26,5	45,0	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 20$ (ou 22) H_2O .
— 22	48,4	
— 19,5	51,4	
— 17	56,4	(G)
— 23	46,9	Point de transition C : $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 20$ (ou 22) H_2O + $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$.
— 22,5	47,1	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$.
— 15,5	48,4	
— 0	51,5	
7	51,9	
20	54,5	
27	55,8	
30	56,3	
40	59,2	
45	61,8	
49,5	65,5	
50	66,2	(H)
50,5	67,1	
50,3	66,8	Point de transition D : $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$ + $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$.
40	65,6	(I)
50	66,7	
60	68,5	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$.
70	69,8	
83	71,4	
90	72,6	(J)
110	76,7	
98	72,9	Point de transition E : $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$ + $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$.
100	73,1	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$.
110	73,9	
130	75,1	
160	77,3	
171	77,7	Point d'ébullition de la solution (F).

tallisation s'opérant lentement. Pour la branche BC de l'heptahydrate, où nous avons dû employer la méthode cryoscopique, la précision ne dépasse pas 1° . Nous n'avons donné que deux points (-12° et 16°), la solubilité correspondant à 0° ayant été prise après agitation pendant 48 heures dans de la glace fondante, donc avec une bonne précision.

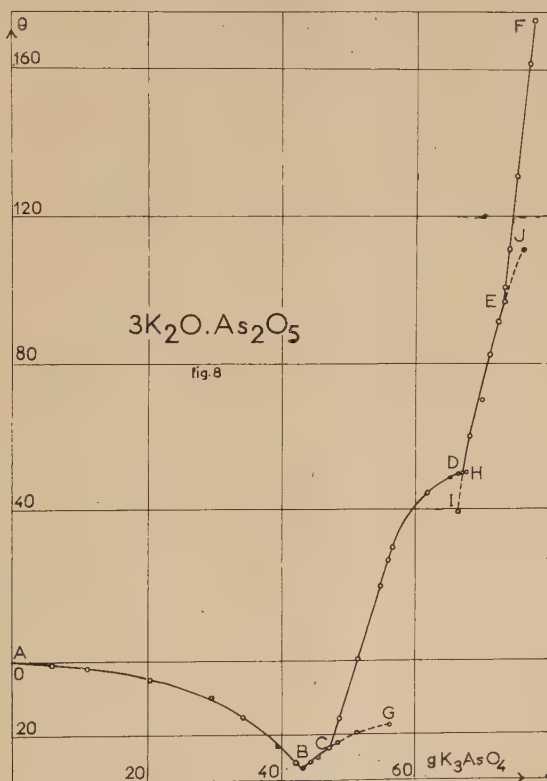


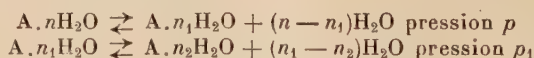
Fig. 8.

3. ORTHOARSÉNIATES TRIPOTASSIQUES. — Tableau VII, fig. 8.

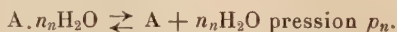
Son domaine est très vaste puisqu'il s'étend entre -29° et 171° . La courbe de solubilité comprend cinq branches, correspondant aux solides suivants : la glace AB, l'orthoarséniate tripotassique à 10 ou 11 molécules d'eau BCG, l'heptahydrate CDH, le trihydrate IDEJ, le monohydrate EF. Ces cinq branches se raccordent par le point cryohydratique B et par les trois points de transition C, D et E. La solubilité est toujours considérable puisque le point cryohydratique B se situe à -29° pour une teneur exprimée en grammes de K_3AsO_4 dans 100 g de solution de 43,2 p. 100.

Nous avons essayé de préciser l'hydratation du sel stable le long de la branche BC en séparant, au sein de la solution, le précipité obtenu à l'aide d'un filtre plongeant. Ce composé fond autour de -17° (point G) et de ce fait n'a pu être purifié. Les différentes analyses effectuées fournissent des nombres correspondant à une hydratation voisine de 11 molécules d'eau. Etant donné qu'un tel composé est toujours imprégné de solution, nous pensons que c'est peut-être l'hydrate à 10 molécules, sans pouvoir choisir entre les deux. Nous avons pu poursuivre sa courbe de solubilité au-delà du point de transition C avec l'heptahydrate. La solubilité croît très vite de $43,2$ p. 100 à -29° pour passer à $46,9$ p. 100 à -23° . Au contraire, celle de l'heptahydrate varie peu et ce sel est stable presque jusqu'à son point de fusion (point H : $50,5$) puisque le point de transition D se situe à $50,3$. Au-delà nous trouvons le trihydrate stable jusqu'à 98° , mais existant à l'état de faux équilibre jusqu'à 110° (point J). La solution saturée en monohydrate bout à 171° .

Déshydratation des arsénates de potassium. — La déshydratation d'un composé s'opère par paliers correspondant aux divers hydrates existants. En effet, soit le composé A donnant les hydrates : $A \cdot nH_2O$; $A \cdot n_1H_2O$; $A \cdot n_2H_2O$... et A. A une température θ , chacun d'eux est caractérisé par une tension de vapeur d'eau bien définie qui représente la pression de vapeur d'eau correspondant aux équilibres existant entre ces divers corps et tels que :

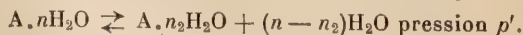


jusqu'à la formation de sel anhydre :



En général à une température où le composé $A \cdot nH_2O$ est stable, la pression p a une valeur très supérieure aux pressions p_1, p_2, \dots, p_n qui sont négligeables devant p et difficilement mesurables. Toutefois, si le domaine d'existence de $A \cdot nH_2O$ est très réduit, la pression p_1 de l'hydrate $A \cdot n_1H_2O$ peut, tout en restant inférieure à p , devenir du même ordre et alors être mesurable.

Si on absorbe la vapeur produite dans l'équilibre, on peut mettre en évidence, tout au moins théoriquement, tous les hydrates. Pratiquement, il faut opérer pour cela à des températures de plus en plus élevées, ce que nous avons fait pour tous les arsénates de potassium que nous avons pu isoler. Cependant, dans certains cas, deux hydrates non successifs peuvent exister en équilibre, tel par exemple :



Ce phénomène se rapproche du retard à la cristallisation d'une solution.

On peut à partir de ces équilibres calculer les chaleurs d'hydratation Q en appliquant l'équation de Van Hoff :

$$\frac{d \log Kp}{dt} = \frac{Q}{R\rho_2}$$

puisque l'intervalle de température dans lequel nous opérons est toujours très réduit (100° au maximum).

1. ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE DE TENSION DE VAPEUR D'UN HYDRATE.

— Nous avons employé la méthode statique qui consiste à réaliser l'équilibre entre deux hydrates à différentes températures et à mesurer la pression obtenue. L'établissement de cet équilibre est toujours difficile (enrobage, vitesse de réaction faible, etc...).

Ceci nous a conduit à ne mesurer que quelques tensions de vapeur dans chaque cas considéré, ce qui nous permettait de fixer la température à laquelle nous devons opérer pour effectuer la déshydratation dont nous parlerons dans le paragraphe 3, à une vitesse suffisamment rapide.

Description de l'appareil et mode opératoire.

— Nous avons employé le tensiomètre décrit par Menzel et Sieg (1932) et qui se compose de deux parties (fig. 9) :

a) Un manomètre de zéro constitué par un tube en U rempli de phtalate d'octyl soudé à un tube dont l'extrémité porte un robinet R_1 qui permet de l'isoler de la deuxième partie à laquelle il est relié par un rodage. Une ampoule A, contenant le sel à étudier, est soudée à la deuxième branche du tube en U par l'intermédiaire d'une boule surmontée d'un tube B qui a servi à remplir le manomètre et a été ensuite scellé. Les deux branches sont reliées par le robinet R_2 et lorsqu'il est nécessaire d'immerger le manomètre dans le thermostat, le tube est scellé en C. Un robinet R_3 relie l'ensemble à l'extérieur.

b) La réserve de vide composée de deux ballons de deux litres qui peuvent être isolés par des robinets. Un manomètre à mercure M_1 permet de connaître la pression. L'air est introduit par un robinet effilé R_4 . Le manomètre de mesure M_2 à phtalate d'octyl est constitué

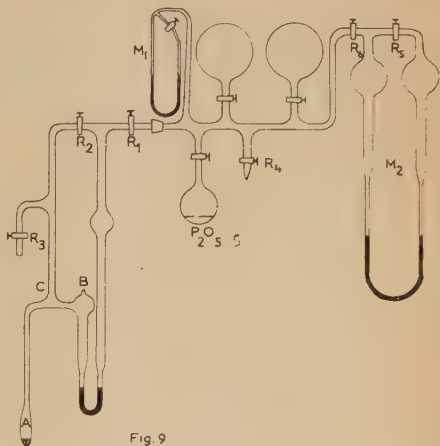


Fig. 9

par un tube en U dont les deux branches sont reliées entre elles par le robinet R_5 . L'ensemble est isolé du reste de l'appareil par le robinet R_6 .

c) Le thermostat à huile, muni d'une petite fenêtre en verre, utile pour réaliser l'équilibre de niveau dans les branches du manomètre de zéro lorsqu'il est immergé, nous a permis d'atteindre 180° .

Après avoir soudé l'ampoule A contenant le mélange des deux hydrates et fait le vide, nous portons cette ampoule dans un thermostat à 30° pendant 2 heures, en laissant en communication avec la pompe à vide pour éliminer la vapeur d'eau introduite dans l'appareil pendant la soudure de A. Puis nous isolons A en fermant R_2 et rétablissons l'équilibre en faisant rentrer de l'air au moyen de R_4 . La pression est lue sur M_2 .

Résultats obtenus. — Nous donnons dans le tableau VIII les résultats trouvés. Pour l'orthoarséniate tripotassique heptahydraté, l'équilibre a dû être réalisé puisque quel que soit le mélange utilisé, nous avons retrouvé les mêmes valeurs. Pour les autres, nous ne donnons que quelques valeurs probablement un peu faibles, puisque obtenues par températures croissantes.

2. DÉSHYDRATATION PAR CHAUFFAGE SOUS VIDE. — On fait le vide dans une enceinte munie d'un piège à anhydride phosphorique. Le sel à étudier est placé dans une nacelle qui peut être chauffée par un four à

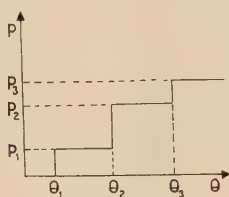


Fig. 10

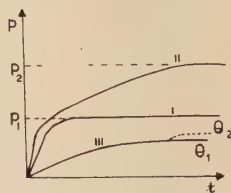


Fig. 11

résistance, maintenu à une température constante par un régulateur. La vapeur d'eau qui se dégage est absorbée par l'anhydride phosphorique. On pèse la nacelle toutes les 24 heures jusqu'à poids constant. On augmente alors la température. Chaque hydrate se décompose de façon repérable à partir d'une température bien définie et en traçant la courbe de perte de poids en fonction de la température (fig. 10), on obtient une série de paliers, correspondant chacun à un hydrate bien défini et connaissant alors le poids de vapeur d'eau dégagée, on peut déterminer leur formule.

En principe, on peut caractériser de cette façon tous les hydrates d'un même composé. Cependant l'hydrate obtenu peut se décomposer lentement à cette température et il est utile de tracer la courbe de la variation de la perte de poids en fonction du temps, à une même tem-

TABLEAU VIII

Tensions de vapeur des différents arsénites de potassium.

Arsénite étudié	Tempé- ratures	Pression en millimètres de mercure	Q en calories par molécule
$K_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons K_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 2H_2O$	140 170	1,5 4,9 (?)	7 200
$K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O \rightleftharpoons K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O$	70 100	1,14 8,2	8 300
$K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot H_2O$	120 150	2,9 10,1	7 000
$K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons K_2O \cdot As_2O_5$	150 170	1,0 4,6	19 800
$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons 2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$	20 38 50	1,3 4,4 11,8	
$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons 2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$	40 70	0,9 10,0	17 000
$2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot H_2O \rightleftharpoons 2K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 1/2H_2O$	85 100 150	0,9 3,7 12,5	5 400
$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O \rightleftharpoons 3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$	10 20 30 40 45	0,75 1,75 3,7 8,1 11,3	4 800 4 550 4 700 4 600
$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons 3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$	60 82 95	3,05 12,8 20,7	6 400 6 900

pérature, c'est-à-dire d'étudier en fait la cinétique du phénomène. Dans le cas de la courbe I (fig. 11), la perte est très importante au début de la décomposition, puis diminue et la courbe atteint rapidement un palier qui indique la fin de la décomposition. Ceci indique le passage d'un hydrate A à l'hydrate A_1 . Au contraire dans le second cas (courbe II) après une perte importante et rapide, un changement de pente en général assez net se manifeste et le palier n'est atteint que beaucoup plus lentement. Le changement de pente indique qu'un deuxième phénomène se superpose au premier, mais qu'il est beaucoup plus lent. Nous avons eu passage de l'hydrate A à l'hydrate A_1 (début de la courbe) qui à son tour s'est décomposé en fournissant l'hydrate A_2 . Ce n'est que si le changement de pente est repérable que l'on peut déceler la formation intermédiaire de A_1 et connaître sa composition. Enfin, comme nous l'avons déjà signalé, l'hydrate A peut fournir directement l'hydrate A_2 , sans passer par le stade intermédiaire A_1 . Il est évident que, dans ce cas, ce dernier composé ne peut pas être caractérisé.

Nous avons rencontré, en outre, dans cette étude, des hydrates qui se décomposent très lentement sans conduire à un composé nettement défini, la perte de poids n'étant plus repérable en 24 heures au bout de quelques jours. La courbe de la variation de la perte de poids en fonction du temps ne semble pas atteindre de palier (courbe III). Une légère augmentation de la température accélère la perte qui redevient rapidement nulle. Il faut chauffer à une température plus élevée pour avoir une perte rapide et obtenir un composé bien défini.

Très rapide et très simple, cette méthode peut comporter l'inconvénient de ne pas permettre la mise en évidence de tous les hydrates et il est préférable de contrôler les résultats qu'elle fournit.

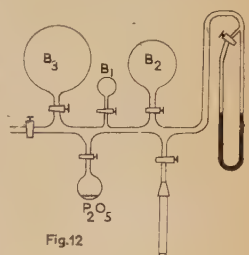
3. DÉSHYDRATATION PAR CHAUFFAGE EN CONNAISSANT LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU A CHAQUE INSTANT. — Soit l'hydrate A placé dans une enceinte à une température telle que sa tension de vapeur d'eau soit de 10 mm de mercure. Lorsque l'équilibre est atteint, éliminons la vapeur d'eau contenue dans l'enceinte, la pression reprendra la même valeur. Mais lorsqu'il ne restera plus de corps A, nous n'obtiendrons plus la valeur 10 mm mais celle de l'hydrate suivant A'. On peut déduire le poids d'eau perdu soit en mesurant le volume de vapeur recueilli, soit, en pesant le composé étudié, et par là connaître la composition. La valeur prise, 10 mm de mercure, permet de rendre les expériences assez rapides et exige des températures où très généralement l'hydrate obtenu A' à une tension de vapeur très faible. S'il n'en est pas ainsi, on trouve systématiquement la même pression, qui est celle de l'hydrate A', mis ainsi en évidence. En modifiant les conditions opératoires, il sera facile de le caractériser nettement. Toutefois, dans le cas d'un équilibre entre deux hydrates non consécutifs, cette méthode ne per-

met pas de déceler le phénomène. Si on a pu isoler l'hydrate manquant, il est facile d'ensemencer les essais avec des germes de ce constituant, et par là de vérifier si on a réellement un hydrate stable.

Description de l'appareil et mode opératoire (fig. 12). — Pour effectuer l'opération, on introduit dans une ampoule effilée de 15 cm de long, munie à son extrémité d'un rodage mâle n° 2, une quantité calculée d'arséniate. L'ampoule est fermée par un bouchon de liège et est pesée. Par l'intermédiaire du rodage auquel est fixé un robinet, elle est mise en communication avec un appareil comprenant 3 ballons : B₁ de 0,5 litre, B₂ de 1 litre et B₃ de 2 litres, et un piège à anhydride phosphorique, chacun pouvant être isolé par un robinet. Un manomètre à mercure complète le montage.

On fait le vide dans tout l'appareil et on isole le piège et l'ensemble des ballons. Au moyen d'un thermostat à huile on porte l'ampoule à la température désirée et on vérifie que la tension de vapeur est bien de 10 mm de mercure. Suivant la quantité de sel contenue dans l'ampoule, on ouvre un ou plusieurs ballons et on laisse s'établir l'équilibre de pression. En général, nous calculons la prise d'essai de manière à ce que le volume de vapeur d'eau dégagé soit un peu supérieur au volume d'un ou de plusieurs ballons. On élimine la vapeur d'eau par absorption sur l'anhydride phosphorique, ce qui permet de vérifier s'il n'y a pas eu de fuites. On laisse se rétablir l'équilibre de pression en n'ouvrant que le petit ballon. On trouve alors une pression nettement inférieure à 10 mm de mercure. On rétablit la pression atmosphérique et on pèse l'ampoule après avoir soigneusement dégraissé le rodage. On recommence l'expérience, tous les ballons étant isolés. La pression existant dans le petit volume formé par les canalisations peut être nulle ou très faible. Dans le premier cas, l'essai est terminé et il suffit de porter le thermostat à la température demandée par le nouvel hydrate que l'on vient de caractériser, pour avoir une pression de 10 mm et recommencer les manipulations. Dans le second cas, au contraire, on ouvre le petit ballon, si la pression garde la même valeur, c'est que l'hydrate trouvé admet cette pression comme tension d'équilibre. Il est alors bon de recommencer l'essai à une température inférieure et telle que la tension d'équilibre de l'hydrate obtenu ne soit plus mesurable. Si au contraire la pression diminue c'est qu'il restait de petites quantités du premier hydrate non encore décomposées.

Chaque hydrate sera caractérisé par une température de décomposition et, de cette façon, on trace une courbe de la variation de la perte



de poids en fonction de la température, la tension d'équilibre étant de 10 mm de mercure. Cette courbe est formée de paliers correspondant chacun à un hydrate bien défini.

3. EMPLOI DE LA THERMOBALANCE. — Nous avons utilisé une thermobalance de Chevenard (Chevenard, Waché, de la Tullaye, 1944). L'avantage de cette méthode est de tracer la courbe de perte de poids en fonction de la température que l'on fait croître régulièrement. En une seule opération, on peut donc théoriquement obtenir tous les hydrates stables d'un même composé. La courbe tracée est formée d'une série de paliers qui correspondent chacun à un hydrate dont il est facile de connaître la composition. Certains paliers ne sont pas rigoureusement horizontaux, mais plus ou moins inclinés et caractérisent des hydrates instables. Toute irrégularité peut être expliquée, du moins en théorie.

En effet, comme l'ont prouvé les travaux de Vallet (1936), une étude préalable est nécessaire pour fixer la méthode opératoire optimale. Celle-ci varie pour chaque composé et la caractérisation de deux hydrates du même composé peut parfois demander des conditions absolument contradictoires. Vallet a montré que de nombreux facteurs ont une influence sur ce phénomène. Il a étudié successivement : l'influence du débit d'air, de la tension de vapeur de ce courant, de l'état cristallisé de la matière, de la vitesse de chauffe, de la quantité de produit chauffé, de la forme du creuset et de la présence de germes cristallins de l'hydrate qui doit se former, facteurs qui peuvent faciliter ou rendre impossible la formation de certains hydrates.

Ne voulant pas entreprendre une étude comparable à celle de Vallet, mais désirant simplement confronter les résultats obtenus à la balance à ceux fournis précédemment par les deux autres méthodes, nous nous sommes limité à quelques essais effectués à une vitesse de chauffe de 150° ou de 75°/heure, la prise d'essai étant comprise, suivant la perte, entre 150 et 300 mg. Malheureusement, certains de nos sels fondaient dans leur eau de cristallisation. De ce fait, nous n'effectuons plus la déshydratation d'un composé, mais celle d'une solution, puis celle du sel qui recristallisait. Nous avons adopté des vitesses de 50° et même 25°/heure, sans arriver à de meilleurs résultats.

Les courbes du triarséniate monopotassique, du biarséniate monopotassique et de l'orthoarséniate monopotassique ont confirmé les résultats des précédentes méthodes. Par contre, les orthoarsénates bi- et tripotassiques et l'arséniate pentapotassique ont fondu pendant l'expérience, même à une vitesse de chauffe de 25°/heure. De ce fait, seule la partie de la courbe, qui dans le cas de l'orthoarséniate bipotassique correspond à un composé cristallisé, a pu être interprétée. Elle nous a fourni les mêmes conclusions que les deux méthodes précédentes. Cet essai à la thermobalance peut constituer un excellent essai d'exploration qui

fournit rapidement la plupart des hydrates, ainsi que des renseignements sur leur stabilité. Nous remercions vivement Mme Bastick qui nous a aidé pour cette étude.

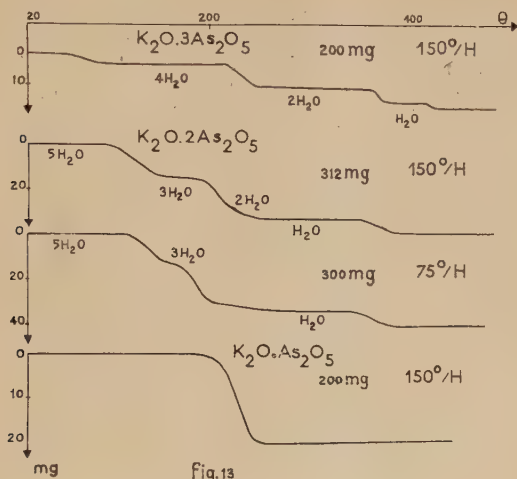


Fig. 13

4. RÉSULTATS OBTENUS A L'AIDE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES. — a) *Triarséniate monopotassique*. — La déshydratation du tétrahydrate, qui est le composé stable à 20° , nous a permis de caractériser le bihydrate, le monohydrate et le sel anhydre.

Sous vide, dès 80° - 100° , le tétrahydrate commence à se décomposer pour donner assez rapidement à 130° - 140° le bihydrate stable jusqu'à 200° , température où il fournit à son tour le monohydrate. Ce dernier perd sa molécule d'eau à 300° et se transforme en sel anhydre.

La courbe obtenue à la thermobalance (fig. 13, courbe 1) à une vitesse de $150^\circ/\text{heure}$, comprend quatre paliers nets correspondant : au tétrahydrate (jusqu'à 180° - 200°), au bihydrate (250° - 340°), au monohydrate (370° - 400°) et au sel anhydre au-delà de 420° .

A 170° , sous une pression de 5 mm de mercure, nous avons obtenu le bihydrate, mais la décomposition est très lente après le départ de la première molécule d'eau, ce qui laisserait supposer l'existence du trihydrate qui n'est confirmée par aucun autre résultat.

b) *Biarséniate monopotassique*. — La déshydratation du pentahydrate permet de caractériser nettement le monohydrate et le sel anhydre. La présence du trihydrate est révélée mais ce composé peut disparaître. Enfin, il est probable que le bihydrate existe mais sous une forme peu stable.

Sous vide, le pentahydrate se décompose dès 75° et vers 90° - 100° on

obtient semble-t-il le trihydrate et vers 120° - 130° , le bihydrate. Mais il est difficile de mettre ces deux composés en évidence de façon vraiment nette, surtout le bihydrate, du fait de leur instabilité et peut-être du faible intervalle de température où ils se manifestent. Entre 150° et 300° le monohydrate est stable et il perd sa dernière molécule d'eau à 320° - 350° . On obtient alors le sel anhydre.

La courbe de déshydratation à la thermobalance à une vitesse de 150° /heure présente trois paliers rigoureusement horizontaux (fig. 13, courbe II) permettant de caractériser jusqu'à 100° le pentahydrate, entre 250° et 350° le monohydrate et au-delà de 400° le sel anhydre. De plus, un palier peu incliné entre 150° et 200° révèle la présence du trihydrate, comme composé peu stable. Enfin, un très petit palier très incliné à 220° correspond sensiblement au bihydrate. A une vitesse de 75° /heure, il est encore plus réduit, mais se prolonge par une droite de faible pente (courbe III), ce qui indique bien que l'on se trouve en présence d'hydrates instables. D'ailleurs un essai effectué avec un sel bien moins cristallisé a donné directement le monohydrate sous vide à 110° , tandis que la courbe de la thermobalance ne présente pas de paliers inclinés. D'abord lente, la déshydratation s'est brutalement accélérée à 150° et a fourni le monohydrate, ce qui confirme les observations de Vallet (1936) relatives à l'importance de la grosseur des cristaux. La diminution de la vitesse de chauffe tendait déjà dans l'essai n° 2 (courbe III) à faire disparaître le bihydrate. Notre intention n'étant pas d'étudier ces composés intermédiaires à la thermobalance, nous n'avons pas fait d'autres essais.

Sous une pression de 8 mm de mercure, le pentahydrate à 100° s'est transformé en trihydrate. A 140° , sous 10 mm, nous avons obtenu le monohydrate. A 120° , sous 3 mm, nous n'avons pas atteint le stade bihydrate, la perte ne correspondait qu'à 2,5 molécules au lieu de trois et la pression était devenue nulle.

c) *Orthoarséniate monopotassique*. — Les trois méthodes ont conduit aux mêmes résultats. Ce sel perd simultanément ses deux molécules d'eau pour fournir du métaarséniate sans qu'il soit possible de mettre en évidence le pyroarséniate acide, que ce soit sous vide où la déshydratation commence à 150° ou à la thermobalance (190° - 200°) où la courbe, particulièrement nette, ne présente aucune amorce de palier ni de changement de pente (fig. 13, courbe IV). Nous avons essayé de le déshydrater à 150° sous une pression de vapeur de l'ordre du millimètre sans pouvoir mettre en évidence un sel intermédiaire. Comme le phosphate monopotassique, le passage a donc lieu directement de l'orthosel au méta, alors que les sels homologues de sodium donnent les pyroarséniates et pyrophosphates acides avant de se transformer en méta, le départ des deux molécules d'eau se faisant en deux temps.

d) *Orthoarséniate bipotassique*. — Nous avons retrouvé les hydrates caractérisés dans l'établissement de la courbe de solubilité : hexahydrate, bihydrate, monohydrate et sel anhydre. De plus nous avons isolé les pyroarséniates hémihydraté et anhydre. La déshydratation de l'hexahydrate sous vide, même conduite dans la glace fondante, donne toujours une solution à moins qu'on amorce avec des germes de trihydrate. Cette solution se recouvre d'une pellicule de monohydrate si on poursuit la déshydratation.

Le trihydrate se décompose très lentement sous vide à 20° et se transforme directement en sel anhydre sans passer par le monohydrate qui est pourtant stable sous vide et ne commence à se déshydrater que vers 50° pour donner le sel anhydre. Celui-ci, à 120°-150°, perd une demi-molécule d'eau et fournit le pyroarséniate hémihydraté déjà obtenu par Selva (1935) par déshydratation en courant d'air saturé de vapeur à 15°. A 150°, ce composé : $2K_2O \cdot As_2O_3 \cdot 1/2H_2O$ ou $2(K_4As_2O_7)$, H_2O se transforme alors en pyroarséniate anhydre : $2K_2O \cdot As_2O_5$.

A la thermobalance, le trihydrate chauffé à une vitesse de 25°/heure ou de 150°/heure a fondu et, dans ces conditions, les résultats ne sont plus comparables. Cependant, au-delà de 150°, nous retrouvons un très petit palier caractérisant le sel anhydre jusqu'à 160°, puis entre 180° et 250° le pyroarséniate hémihydrate. Le monohydrate, chauffé à 75° par heure, a lui aussi fondu. Mais les paliers correspondants au sel anhydre et au pyroarséniate hémihydrate sont très nets.

En déshydratant le trihydrate à 40°, sous 5 mm de mercure, nous n'avons pas pu caractériser le monohydrate. Cependant, en amorçant au début de l'opération avec des germes de monohydrate, nous avons pu le mettre nettement en évidence, sous une pression un peu faible (4 mm environ). A 70°, sous 10 mm, il se décompose à son tour et fournit le sel anhydre qui, à 135°, sous 10 mm, donne l'hémihydrate.

e) *Orthoarséniate tripotassique*. — Comme dans l'établissement de la courbe de solubilité, nous avons retrouvé l'heptahydrate, le trihydrate et le monohydrate, et caractérisé le sel anhydre.

Sous vide à 20° l'heptahydrate se transforme en trihydrate qui, à 50°, donne le monohydrate, difficile à saisir car dès cette température ce dernier se décompose pour fournir le sel anhydre. Ce phénomène devient rapide à 70°.

A la thermobalance, même à la vitesse de 25°/heure, le sel a fondu. Cependant la fin de la courbe nous redonne, quoique de façon peu nette, le monohydrate et évidemment le sel anhydre.

A 45°, sous 10 mm de mercure, l'heptahydrate se transforme en trihydrate qui à 80° dans les mêmes conditions fournit nettement le monohydrate. Enfin à 130°, ce dernier conduit au sel anhydre. Signalons qu'à 80°, la tension du monohydrate n'est plus négligeable et elle atteint déjà presque 1 mm de mercure.

f) *Arséniate pentapotassique*. — Dans ce cas, la déshydratation sous vide ne nous a pas fourni de composés nettement définis. La perte de poids est variable sauf quand le composé a été porté à une température supérieure à 150°, où nous obtenons toujours le bihydrate (tableau IX).

TABLEAU IX

Températures	Perte trouvée (en p. 100)	Composés obtenus	Perte calculée (en p. 100)	Potasse	Arséniate tripotassique
		$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$		$K_2O \cdot 5H_2O$	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 14H_2O$
20	11 à 16	$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 12H_2O$ ou $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$ + $2(K_2O \cdot 3H_2O)$	10,6 6H ₂ O	$K_2O \cdot 3H_2O$	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$
50	16 à 18	$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$ ou $3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ + $2(K_2O \cdot 3H_2O)$	17,7 10H ₂ O	$K_2O \cdot 3H_2O$	$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$
80	20 à 22	$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6H_2O$ ou $3K_2O \cdot As_2O_5$ + $2(K_2O \cdot 3H_2O)$	21,3 12H ₂ O	$K_2O \cdot 3H_2O$	$3K_2O \cdot As_2O_5$
120 150	29	$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ ou $3K_2O \cdot As_2O_5$ + $2(K_2O \cdot H_2O)$ (4KOH)	28,6 16H ₂ O	$K_2O \cdot H_2O$ (2KOH)	$3K_2O \cdot As_2O_5$

Ce sel ne peut être séché puisqu'il fond à l'air et par suite la teneur en eau n'est jamais connue exactement. Nous avons essayé de le laver à l'éther pour le débarrasser de la solution qui l'imprègne sans obtenir de meilleurs résultats. Nous pensons que, dès que ce sel se déshydrate, il se transforme en un mélange d'hydroxyde de potassium et d'orthoarséniate tripotassique et que par suite les températures de début de décomposition de ces deux composés doivent se retrouver. Un essai à la thermobalance à la vitesse de 25°/heure a révélé des pertes sensiblement comparables. Or, dans ce cas, on effectue effectivement la déshydratation du mélange potasse-orthoarséniate tripotassique qui avait reprecipité de la solution obtenue par chauffage. Sous vide, un essai porté directement à 50°, fond et donne aussi les mêmes résultats. Nous avons également étudié la déshydratation de la potasse sous vide,

ce qui nous a permis de constater que la potasse pentahydratée se transforme à 20° en trihydrate stable jusqu'à 120° - 150° où à son tour il se décompose en donnant le monohydrate.

Ces deux températures 20° et 120° - 150° se retrouvent dans la déshydratation de l'arséniate pentapotassique avec de plus les températures de 50° et 80° qui, elles, représentent les limites de stabilité de l'orthoarséniate tripotassique tri et monohydraté. Les différences observées sont peut-être dues à la vitesse très lente de ces transformations. D'autre part, le bihydrate obtenu à 150° est fondu à 350° , ce qui semble bien confirmer qu'il s'agit d'un mélange. Malheureusement, tous ces composés sont très hygroscopiques, et nous n'avons pas pu vérifier l'hypothèse émise par l'étude des spectres de rayons X des divers composés isolés.

5. VÉRIFICATION DES RÉSULTATS OBTENUS A L'AIDE DES RAYONS. — Grâce à l'obligeance de M. le Professeur Faivre, puis de M. le Professeur Boullé nous avons pu obtenir les radiogrammes de quelques-uns de nos hydrates malgré leur grande hygroscopicité. Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) dans le cas des tri et biarséniates monopotassiques, nous pouvons conclure sans ambiguïté à l'existence en tant que composés définis des sels anhydres. Les deux spectres ne présentent aucune des raies du métaarséniate. Ce ne sont donc pas des mélanges d'anhydride arsénique et de métaarséniate comme on aurait pu le supposer ;

2) le spectre du triarséniate monopotassique tétrahydraté est très complexe et se rapproche de celui de l'hydrate $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

3) les biarséniates penta, tri et monohydratés ont aussi des spectres différents, formés d'un très grand nombre de raies. L'existence du trihydrate est donc confirmée.

6. ÉTUDE DE LA PYROLYSE DES ARSÉNIATES DE POTASSIUM. — Nous n'avons opéré que sur des produits préalablement déshydratés qui ont été chauffés dans un appareil se composant d'un tube en silice fermé à une extrémité, muni d'un rodage, en relation avec une trompe à vide par l'intermédiaire d'un condenseur plongé dans un mélange neige carbonique-acétone. Un tube manométrique permet de connaître la pression existant dans l'enceinte

Le produit à étudier est pesé dans une nacelle préalablement tarée et introduit dans le tube de manière à être situé dans la zone de chauffe homogène d'un four à résistance dont la température est relevée et réglée par un régulateur automatique.

On fait le vide dans l'appareil et on chauffe progressivement jusqu'à ce qu'un début de décomposition se manifeste soit par l'apparition sur les parois froides du tube d'un dépôt blanc constitué par un mélange d'anhydride arsénieux et arsénique, soit par un dégagement d'oxygène

dû à la décomposition partielle de l'anhydride arsénique. On maintient alors la température constante. L'oxygène qui se dégage est extrait à l'aide d'une trompe à mercure et absorbé, après lecture, par une solution potassique de pyrogallol.

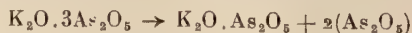
Lorsque le dégagement gazeux a cessé et que le poids de la nacelle reste constant, on lave le tube avec de la soude à 10 p. 100. L'anhydride arsénieux et l'anhydride arsénique sont dissous et dosés l'un par oxydation par l'iode, l'autre par la méthode de Fleury (1920).

On peut ainsi tracer des courbes représentatives de la variation de la perte de poids ou du dégagement d'oxygène en fonction du temps, dont l'allure donne des indications intéressantes sur la manière dont s'effectue la réaction.

Résultats obtenus sur les arséniate de potassium anhydres. — Lorsqu'on chauffe le triarséniate monopotassique à 400°, on voit apparaître un léger dépôt d'anhydrides arsénieux et arsénique et un petit dégagement d'oxygène indiquant le début de la décomposition qui est très faible à cette température et ne devient notable qu'à partir de 550°-600° et conduit directement au métaarséniate. En fin d'opération le mélange fond conformément aux travaux d'Amadori (1914). La formation intermédiaire de biarséniate n'est pas décelée. Ceci est dû probablement au fait que le biarséniate monopotassique commence lui aussi à se pyrolyser vers 450°, phénomène ne devenant important que vers 550°-600°. Pensant que si les vitesses de décomposition étaient suffisamment différentes à 500°, il serait peut-être possible de mettre en évidence ce passage intermédiaire par le biarséniate, nous avons procédé à une pyrolyse d'une durée d'une semaine à cette température. La perte de poids correspondante était de 18 p. 100 alors que la transformation complète :



exige une perte de 29,4 p. 100. Le composé n'avait pas fondu pendant l'opération, mais l'examen du spectre de rayons X montre nettement les raies principales du métaarséniate en présence de celles du triarséniate sans qu'il soit possible de déceler celles caractérisant le biarséniate. Nous devons admettre qu'à 500° la décomposition s'opère suivant le schéma :



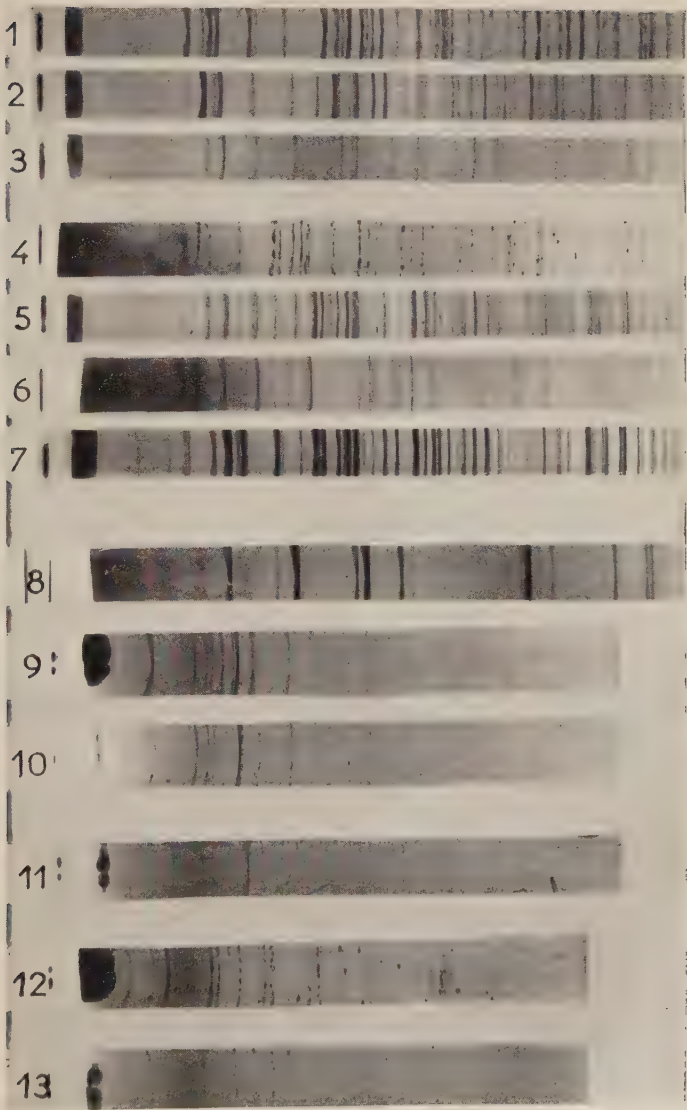
et celle du biarséniate monopotassique suivant :



A 550°, cette dernière réaction exige encore 3 semaines et seulement 4 à 5 jours à 625°.

Nous constatons une similitude remarquable avec la pyrolyse de l'anhydride arsénique. On sait en effet (Guérin, 1955) que négligeable

PLANCHE I



LÉGENDE DE LA PLANCHE

1. Triarséniate monopotassique tétrahydraté.
 2. Triarséniate monopotassique monohydraté.
 3. Triarséniate monopotassique anhydre.
 4. Biarséniate monopotassique pentahydraté.
 5. Biarséniate monopotassique trihydraté.
 6. Biarséniate monopotassique monohydraté.
 7. Biarséniate monopotassique anhydre.
 8. Orthoarséniate monopotassique anhydre.
 9. Métaarséniate.
 10. Métaarséniate partiellement décomposé en pyroarséniate.
 11. Pyroarséniate.
 12. Orthoarséniate tripotassique trihydraté.
 13. Acide arsénique cristallisé ($3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
- Raie K du cuivre.
- Diamètre de la chambre : 1 à 8 : 10 cm ; 9 à 13 : 6 cm.

à 400°, celle-ci ne devient rapide qu'à 600°. Il semble que ce soit la vitesse de décomposition de l'anhydride arsénique qui règle le phénomène.

Le métaarséniate comme cela a déjà été montré (Guérin et Masson, 1953) fond à 650° et commence à se décomposer vers 700°. La réaction est alors très lente, mais lorsqu'on élève la température pour l'accélérer, le métaarséniate se sublime ainsi que le pyroarséniate formé et ce phénomène physique devient aussi important que la pyrolyse elle-même qui se schématise de la façon suivante :



Lors de ce passage du méta au pyroarséniate, nous n'avons pas mis en évidence la formation intermédiaire du composé $5\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ signalé par Amadori (1914). Ceci est normal, car celui-ci n'est plus stable à la température de décomposition du métaarséniate. Notons que le spectre de rayons X d'un métaarséniate ayant perdu environ 25 p. 100, c'est-à-dire très voisin de ce triarséniate pentapotassique, révèle la présence des raies du méta et d'autres raies qui ne peuvent être attribuées au pyroarséniate.

Le pyroarséniate se décompose très lentement dès 800° et conduit à l'arséniate tripotassique, mais à cette température, comme nous l'avons signalé précédemment, la sublimation n'est plus négligeable :



Enfin, quand on chauffe l'arséniate tripotassique à 900°, on recueille un peu d'oxygène, ce qui indique que ce corps commence à se pyrolyser en fournissant des oxydes de potassium, de l'anhydride arsénieux et de l'oxygène, mais la sublimation qui est alors très importante masque presque totalement le phénomène.

Alors que la pyrolyse des divers sels étudiés se caractérise par un départ d'anhydride arsénique conduisant à un sel plus basique, ceci à des températures d'autant plus élevées que le sel est caractérisé par un rapport $\text{K}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5$ plus grand, pour aboutir finalement à l'arséniate tripotassique, celle de l'arséniate pentapotassique est nettement différente, puisqu'elle se manifeste par un départ de potasse.

Après chauffage prolongé sous vide et au-dessous de 400°, l'arséniate pentapotassique n'est pas complètement déshydraté et contient encore deux molécules d'eau. Dès 400°, alors que le sel est fondu, il se forme un léger dépôt blanc, sans apparition de gaz ou de vapeur d'eau, constitué par de la potasse KOH, comme nous l'avons vérifié en opérant dans une gaine de nickel qui n'est pas attaquée. Très lente à 400°, cette décomposition devient rapide à 600° où elle conduit à l'arséniate tripotassique.

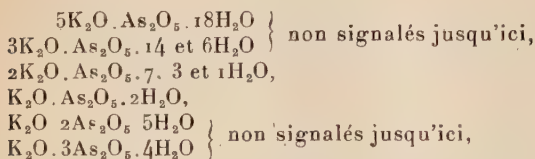
Ayant vérifié que sous vide la potasse commence à distiller sans se

déshydrater à 400° et que, d'autre part, elle est fondue à cette température, nous supposons que le composé chauffé n'est qu'un mélange d'arséniate tripotassique anhydre et de potasse. Nous n'assisterions pas ici à une pyrolyse mais à une simple sublimation d'un des constituants du mélange. Malheureusement nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse par des examens des spectres de rayons X, les composés obtenus étant très hygroscopiques et se dissolvant au cours du broyage nécessaire à la préparation des échantillons.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

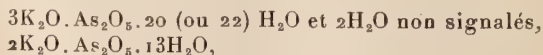
1. — L'étude du système $K_2O - As_2O_5 - H_2O$ à 20° , 40° et 60° , soit par la méthode des restes, soit par analyse directe a permis d'établir les trois diagrammes d'équilibre et de caractériser les phases suivantes :



en opposition avec les résultats d'un mémoire récent, niant l'existence du sel $K_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 5H_2O$ et concluant à la présence de l'hydrate $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$, ce que nous pouvons réfuter catégoriquement.

Ce diagramme est très semblable à celui des phosphates de potassium et à celui des arsénates d'ammonium, mais diffère notablement de celui des arsénates de sodium.

2. — La détermination des courbes de solubilité des arsénates de potassium non hydrolysables a précisé les domaines de stabilité des différents hydrates des orthoarsénates mono, bi et tripotassiques et nous a conduit à isoler les composés :

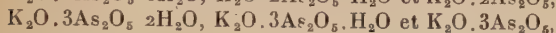
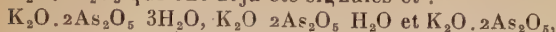


en plus de ceux caractérisés précédemment.

3. — L'étude systématique de la déshydratation de tous les arsénates de potassium par action du vide et de la chaleur, par une méthode tensiométrique et par l'emploi de la thermobalance, a confirmé les résultats déjà trouvés et nous a permis de mettre en évidence les composés suivants :



$\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5$ qui ont déjà été signalés et :



qui n'avaient pas été préparés jusqu'ici.

Chaque fois que cela a été possible, nous avons contrôlé au moyen des radiogrammes de rayons X l'existence de ces divers composés, ce qui en particulier nous permet d'affirmer que le biarséniate monopotasique anhydre et le triarséniate monopotasique anhydre sont des composés définis et non pas des mélanges de métaarséniate et d'anhydride arsénique.

L'arséniate pentapotassique, dès le départ de la première molécule d'eau d'hydratation, ne semble plus constituer un composé défini, mais un mélange d'arséniate tripotasique et de potasse plus ou moins hydraté selon la température et le terme final auquel on aboutit, est un bihydrate (probablement un mélange d'arséniate tripotasique anhydre et de potasse).

4. — La pyrolyse systématique sous vide des arséniates a montré que mis à part l'arséniate pentapotassique, chaque sel se décompose normalement, c'est-à-dire se transforme en l'arséniate plus basique qui le suit et ceci à des températures d'autant plus élevées que le sel est caractérisé par un rapport $\text{K}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5$ plus grand. Notons toutefois une exception due au fait de limites de stabilité trop voisines : le triarséniate monopotasique conduit directement au métaarséniate sans qu'il soit possible de mettre en évidence le biarséniate monopotasique. En partant de ce dernier composé, on obtient successivement le métaarséniate, le pyroarséniate et l'arséniate tripotasique qui à 900° se décompose en oxydes de potassium, anhydride arsénieux et oxygène. Cependant dès 700° , la sublimation des arséniates de potassium n'est plus négligeable et masque ce phénomène surtout à 900° où elle devient prépondérante.

L'arséniate pentapotassique a un comportement totalement différent puisque, dès 400° , il perd de la potasse (KOH) et se transforme en arséniate tripotasique. Il conduit donc à un sel moins basique.

Ceci semble confirmer l'hypothèse émise plus haut selon laquelle, après déshydratation, ce sel se comporte comme un mélange de potasse et d'arséniate tripotasique. Il est impossible, d'ailleurs, d'éliminer les deux dernières molécules d'eau.

(Laboratoire de M. le Professeur H. GUÉRIN.
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.
Faculté des Sciences de Nancy.)

BIBLIOGRAPHIE

- M. AMADORI. — *Atti Ist. Venete*, 1913-1914, **17** (II), 1673-1678.
- V. AUGER. — *C. R. Ac. Sci.*, 1902, **134**, 1059; 1908, **146**, 585.
- R. N. BELL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2901.
- L. G. BERG. — *Kolli*, U. R. S. S., 1937, n° 1, 28-37; *Bull. Ac. Sci. U. R. S. S.*, Classe sci., math., nat., Série chim., 1938, n° 1, 161-166.
- F. BERGEN. — Brevet allemand n° 869 070, 19 mars 1940.
- F. C. BROSHIER et J. F. ANDERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 902-904.
- J. CHARLOT et D. BEZIER. — *Traité de Chimie Minérale quantitative*. Masson et C^{ie}, Paris, 1956, 660.
- P. CHEVENARD, X. WACHÉ et R. DE LA TULLAYE. — *B. S. C.*, 1945, **11**, 41.
- CORNEC, SCHREIBER et L. SELVA. — *Traité de Chimie Minérale de PASCAL*, 1934, **6**, 286.
- F. CRAMER. — *Einschlussverbindungen* (Springer-Verlag), 1954.
- F. FEHER et G. MORGENSTEIN. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, **232**, 169-178.
- A. FERRARI, M. NARDELLI et M. CINGI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1956, **86**, 1174.
- R. FLATT, G. BRUNISHOLZ et J. BOURGEOIS. — *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 841.
- R. FLATT, G. BRUNISHOLZ et S. CHAPUIS-GOTTREUX. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 633.
- P. FLEURY. — *J. Pharm. Chim.*, 1920 [7], **21**, 385.
- C. FRIEDHEIM. — *Z. anorg. Chem.*, 1892, **2**, 398 (note).
- C. FRIEDHEIM et F. MACH. — *Z. anorg. Chem.*, 1892, **2**, 323.
- T. GRAHAM. — *Pogg. Ann.*, 1834, **32**, 47.
- H. GUÉRIN. — *B. S. C.*, 1938 [5], **5**, 1476; 1955 [5], 1536.
- H. GUÉRIN et C. DUC-MAUGÉ. — *B. S. C.*, 1952 [5], **19**, 518-519; 1957 [5], 995-997; *C. R. Ac. Sci.*, 1955, **240**, 2409-2411; 1957, **244**, 1045-1046.
- H. GUÉRIN et R. MAS. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **226**, 1615-1616.
- H. GUÉRIN et J. MASSON. — *B. S. C.*, 1953 [5], **20**, 441.
- H. GUÉRIN et P. MATTRAT. — *B. S. C.*, 1957 [5], 323-329.
- L. HELMHOLZ et G. LÉVINE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 354.
- G. HOERMANN. — *Dissert.*, Erlangen, 1879.
- N. KOLAROV. — *Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 14-18.
- P. KOTSCHOUBEV. — *J. pr. Chem.*, 1850, **49**, 185.
- R. LAUFFENBURGER. — *Thèse sciences Strasbourg*, 1932.
- C. LEFÈVRE. — *Ann. Chim. Phys.*, 1892 [6], **27**, 6.
- R. MAS. — *Ann. Chim.*, 1949 [12], **4**, 459-504.
- H. MENZEL et W. HAGEN. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, **233**, 49-83.
- H. MENZEL et E. SAHR. — *Z. Electrochem.*, 1937, **43**, 105-107.
- H. MENZEL et L. SIEG. — *Z. Electrochem.*, 1932, **38**, 283.
- W. C. MENZIES et P. D. POTTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 1452.
- MITSCHERLICH. — *Ann. Chim. Phys.*, 1821 [2], **19**, 358-364.

- G. MONNIER. — *Ann. Chim.*, 1957 [13], **2**, 20.
 B. MOUROMTZEV et L. NAZAROVA. — *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.*, Classe sci., math., nat., Série Chim., 1938, n° 1, 177-184.
 R. C. PAUL, K. LAL, V. S. GAIND et S. S. BAWA. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1952, **29**, 937; 1953, **30**, 428.
 M. I. RAVITCH. — *Kalii*, U. R. S. S., 1936, n° 10, 33-36.
 A. ROSENHEIM et S. THON. — *Z. anorg. Chem.*, 1928, **167**, 4.
 C. W. SCHEELE. — *Svenska Akad. Handl.*, 1775, **36**, 270-274.
 F. SCHREINEMACKERS. — *Z. Phys. Chem.*, 1893, **11**, 75.
 L. SELVA. — *Thèse sciences Strasbourg*, 1935.
 M. T. SEREBRENNIKOVA. — *J. Chim. appl. U. R. S. S.*, 1939, **12**, 588-584.
 A. SIMON et E. THALER. — *Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 18.
 P. VALLET. — *Thèse sciences Paris*, 1936.
 B. WENDROW et K. A. KOBÉ. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1439-1448; *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 891-924.
-

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1958, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1906, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
 Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3848. — 12-1958.

COMPORTEMENT D' « ASPERGILLUS NIGER » ET DU FERMENT ALCOOLIQUE EN PRÉSENCE DES COMPOSÉS DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU PLATINE (*)

Par FERNANDE LARÈZE

INTRODUCTION

Au cours des manipulations de complexes d'iridium, M. Delépine a si fréquemment observé des filaments de moisissures dans leurs solutions qu'il l'a relaté dans son article du *Traité de chimie minérale* de Pascal, paru en 1931, et il n'hésitait pas à dire que l'action inhibitrice des complexes de ce métal devait être très faible.

Au cours des travaux qu'il m'a confiés dans son laboratoire, j'ai été à même de voir se répéter ces ensemencements.

En outre, j'ai participé au travail qu'il a fait paraître en 1950 sur le comportement d'*Aspergillus niger* (*Sterigmatocystis nigra*), en présence de composés de la famille du platine et il a signalé mon intervention dans l'étude de la fermentation alcoolique (1). Il m'a engagée à faire quelques déterminations quantitatives concernant le comportement d'*Aspergillus niger* et celui de la levure de boulangerie (*Saccharomyces minor*) en présence de composés des métaux de la famille du platine.

Bien entendu, il ne saurait être question d'examiner les innombrables combinaisons de ces métaux. A titre d'indication, voici le nombre de celles qui furent utilisées.

<i>Aspergillus niger</i>	Fermentation alcoolique
Iridium 8	2
Rhodium 4	5
Platine 4	4
Palladium 4	4
Ruthénium 3	2
Osmium 3	3

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de docteur de l'Université.

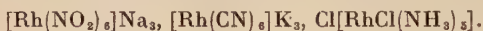
(1) *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1236.

On verra qu'avec l'iridium, c'est seulement pour le chloroiridate de sodium à 1/100 qu'il y a inhibition nette, de même qu'avec l'alun de césium $(\text{SO}_4)_2\text{IrCs}$, à 1/200. On notera pour ce dernier que le métal y est considéré comme cation libre, alors que dans toutes les autres combinaisons il est engagé sous forme d'anions complexes, tels que :



On en retire, toutefois, l'impression que ce que l'on considère comme état dissimulé est un facteur d'innocuité, puisque l'on peut atteindre 1/50 avec l'iridium trioxalate de potassium, par exemple.

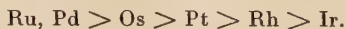
Avec le rhodium, on a restreint les investigations aux complexes :



qui comprennent, les deux premiers un anion rhodié, le troisième un cation rhodié. Le trinitrité est assez inhibiteur ; les deux autres à peine. A titre de singularité, on a ajouté un rhodium colloïdal dont la médecine a fait état comme antimicrobien ; il a été inactif avec 15 mg pour 50 cm³.

Le platine, déjà étudié par Raulin, a été essayé avec d'autres complexes. Les chlorosels ayant montré une certaine toxicité, on a tenu à expérimenter deux combinaisons plus complexes, le platinocyanure et un dérivé à platine inclus dans le cation $\text{Cl}_2[\text{PtPy}_4]$, qui devaient être moins inhibiteurs ; ce qui a été confirmé.

Poursuivant avec le palladium, le ruthénium et l'osmium, on a pu voir une gradation qui permet l'échelonnement suivant, par ordre décroissant des toxicités :



A noter que pour l'osmium, on a fait un essai avec de l'osmiate qui s'est révélé assez inhibiteur, même à 1/100 000. Les cyanures complexes de Ru et Os se sont montrés plus inhibiteurs que ceux des métaux précédents, avec une activité plus grande pour celui de ruthénium que pour celui d'osmium ; leur influence se manifeste notamment par une absence de sporulation. Les détails se trouveront à leur place.

Pour le ruthénium, citons en particulier ce composé si singulier, le chloro-nitrosé de Joly $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$; celui-ci à 1/200 laisse croître un mycélium non sporulé, etc.

Il est assez difficile de préciser d'une façon absolue l'influence de la valence du métal central dans la plupart des chlorosels, car il y a souvent réduction de la valence élevée à un degré inférieur, parfois même réduction à l'état métallique.

La fermentation alcoolique n'est inhibée, en général, qu'epou rdes doses de complexes bien plus importantes que celles utilisées pour *Aspergillus niger*. La nocivité semble décroître, quand on passe d'un

métal à un autre, à peu près dans le même ordre que précédemment ; cependant, il est moins aisé de différencier entre eux les métaux relativement peu toxiques, Ir, Rh, Pt d'une part, ainsi que les métaux plus toxiques, Ru, Pd, Os, d'autre part. Les expériences ont montré que le platine a une toxicité relative beaucoup plus faible pour la fermentation alcoolique que pour *Aspergillus niger*.

Les complexes cyanés sont de loin les moins toxiques.

*
* *

Ce travail comprend deux parties :

Chapitre premier. — Recherches sur *Aspergillus niger*.

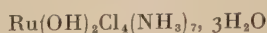
Chapitre II. — Recherches sur la fermentation alcoolique.

CHAPITRE PREMIER

Recherches sur « *Aspergillus niger* ».

En se reportant au passé, il est intéressant de constater que dans sa célèbre thèse sur *Aspergillus niger*, Raulin ⁽²⁾, après avoir observé la nocivité extraordinaire des sels d'argent, celle déjà considérable du chlorure mercurique, avait ajouté à ses expériences l'examen du bichlorure de platine (aujourd'hui tétrachlorure). Il n'est pas donné de référence sur la teneur en platine du chlorure dont il s'est servi ; il est à supposer qu'il s'agit du chlorure commercial ordinairement vendu comme étant $\text{PtCl}_6\text{H}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (soit à 38 p. 100 de métal environ). Quoi qu'il en soit, cette combinaison est bien moins nocive que le nitrate d'argent (toxique à 1/1 600 000) et que le chlorure mercurique (toxique à 1/512 000), puisqu'il faut atteindre 1/8 000 pour stériliser la culture et qu'à une dose moitié moindre elle se développe partiellement (0,70 g de mycélium au lieu de 1,20 g pour 200 cm³ de liquide de Raulin).

Comme autres données, on peut relever une note de McCallan et F. Wilcoxon ⁽³⁾, concernant l'action fongicide des divers éléments du système périodique. Les auteurs rapportent, notamment, que vis-à-vis de *Sclerotinia americana*, *Botrytis palmicæ*, *Uromyces caryophyllinus* et *Pestalotzia stellata*, le chlorure de rhodium Cl_3Rh et celui d'iridium Cl_4Ir ne sont pas réellement toxiques, tandis que le chlorure de palladium Cl_2Pd et l'acide chloroplatinique $\text{PtCl}_6\text{H}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ne montrent qu'une faible toxicité. Par contre, le rouge de ruthénium :



et le tétraoxyde d'osmium O_4Os sont très toxiques.

⁽²⁾ RAULIN, Thèse Paris, 1870 et Ann. Sc. natur., 1869 [5], 11, 220.

⁽³⁾ Contribution from Boyce Thomson Institute, 1934, 6, 479.

Ayant vu qu'avec les sels d'iridium l'on pouvait atteindre des concentrations élevées (jusqu'à 1/100 de chloroiridite $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou de chloroiridate IrCl_6K_2 , par exemple), il était indiqué de pousser les investigations un peu plus loin, d'essayer les complexes de rhodium qui parurent assez peu toxiques et de renouveler quelques expériences avec ceux du platine : ici s'est révélée une grande variation de la toxicité avec la nature du complexe. De proche en proche, des essais furent aussi entrepris avec quelques complexes de palladium, de ruthénium et d'osmium. Inutile de dire que le champ des expériences serait illimité puisque l'on pourrait aussi bien choisir d'autres microorganismes.

Les combinaisons dont je me suis servi existaient pour la plupart au laboratoire de M. Delépine ; j'ai d'ailleurs eu l'occasion de préparer la majeure partie d'entre elles. Le plus grand nombre était déjà bien connu ; ce n'est que pour quelques-unes que je donnerai la préparation qui n'est souvent signalée que par de brèves indications dans les ouvrages.

De la collection de M. Delépine j'ai pris les combinaisons suivantes : chloroiridate de sodium ; chloroiridite de sodium ; iridiodisulfate de potassium ; alun d'iridium et de césium ; iridium dipyridino-tétra ; chlorure de potassium (*cis*) ; iridium trichloré aquo-dipyridiné (*cis*) ; iridium-dichloro-dioxalate tripotassique ; iridium trioxalate tripotassique racémique.

Chlorure de rhodium chloropentammonié ; rhodium hexanitrite de sodium.

Chloroplatinate de sodium ; chloroplatinate d'ammonium ; platino-cyanure de sodium.

Chloropalladite de potassium ; palladocyanure de potassium.

Ruthénium IV hydroxypentachlorure de potassium.

Chloroosmiat d'ammonium.

Les deux dérivés du ruthénium cités ci-dessus provenaient du travail de Charonnat (⁴).

Les corps suivants moins courants ont été préparés par moi-même :

Rhodocyanure de potassium, dichlorure de platine tétrapyrindiné, chlorure de palladium tétrapyrindiné, ruthénocyanure de potassium, chlorure de pallado-*bis*-éthylène diamine, osmiat de potassium, osmocyanure de potassium.

Le mode d'obtention de ces complexes sera décrit ultérieurement, lors de leur emploi.

Les cultures ont été faites avec un milieu de Raulin modifié, c'est à-dire avec des solutions ainsi composées :

(⁴) CHARONNAT, *Ann. chim. et phys.*, 1931 [10], 16, 5-250.

Eau	1000 g	Sulfate d'ammonium	0,16 g
Acide tartrique (droit)	2,66 »	Sucre candi.	46,660 »
Nitrate d'ammonium.	2,66 »	Sulfate de zinc.	0,046 »
Phosphate monoammonique	0,40 »	Sulfate de fer	0,046 »
Carbonate de potassium.	0,40 »	Silicate de potassium	0,046 »
Carbonate de magnésium	0,26 »	Sulfate de cuivre	0,004 »
		Sulfate de manganèse.	0,008 »

La modification provient d'un travail de Javillier ⁽⁵⁾ dans lequel il avait montré que l'association du cuivre et du manganèse avec le zinc était favorable. Comme on le voit, les proportions surajoutées sont peu considérables.

Dans la plupart des cas, Javillier opérait sur des cultures de 250 cm³. Étant donné que dans une fraction notable de mes expériences, j'ai utilisé jusqu'à 1/100 et même 1/50 de composés de métaux de la famille du platine, ce qui ferait plusieurs grammes avec un volume de 250 cm³, j'ai opéré généralement avec 50 cm³ (les exceptions seront signalées à leur place).

Dans le milieu nutritif, on ajoutait le composé métallique choisi. Le liquide stérilisé était introduit dans des cristallisoirs de 100 cm³ ayant 66 mm de diamètre ; il avait une épaisseur d'environ 2 cm ; on le recouvrait d'un cristallisoir un peu plus grand et on le portait dans une étuve biologique à réglage de température automatique ; celle-ci a été chauffée à 34°, selon les prescriptions de Raulin. Le milieu étaitensemencé avec du mycélium chargé de spores prélevées au moyen d'un fil de platine ; les cristallisoirs étant posés sur un fond grillagé, il y avait une certaine évaporation qui était comprise entre 8 et 10 g après les cinq jours d'étuvage ordinairement utilisés. En même temps, on faisait une culture témoin. Un des renseignements importants sur la marche de la culture est évidemment la détermination du poids du mycélium formé ; à cet effet, j'ai consulté les procédés de quelques auteurs antérieurs d'où j'ai relevé les passages suivants :

1° Dans la thèse de Raulin ⁽²⁾ : « On enlève avec les doigts la membrane très consistante qui s'est formée le 3^e jour ; on la presse fortement dans la main pour exprimer la majeure partie du liquide imprégnant ; on l'étend sur une soucoupe et on la fait sécher, d'abord, vers 50° avec la chaleur perdue du foyer de l'étuve, puis à 100° à l'étuve de Gay-Lussac ; il ne reste plus qu'à la peser. »

2° Dans une note de Javillier ⁽⁶⁾ relative à l'influence favorable de

⁽⁵⁾ JAVILLIER, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1914, **1**, 55 ; *Bull. Sc. pharmacol.*, 1914, **71**, 452.

⁽⁶⁾ JAVILLIER, *C. R. Ac. Sc.*, 1907, **145**, 1912.

petites doses de zinc sur la végétation du *Sterigmatocystis nigra*, pour connaître les poids de culture avec des doses variées de zinc, l'auteur retire les mycéliums dont il lave soigneusement la surface inférieure et les presse à la main, puis les sèche à l'étuve à 105°, jusqu'à poids aussi constant que possible.

3° Dans le même périodique en 1908 ⁽⁷⁾, le même auteur à propos de la détermination du zinc dans les mycéliums : « Les cultures étaient arrêtées au 4^e jour ; les mycéliums étaient soigneusement lavés et pressés à la main. »

4° Dans l'article relatif à la substitution du zinc par d'autres éléments (Cd et Be) ⁽⁸⁾ :

« On arrête uniformément toutes les cultures à la fin du 4^e jour ; on décante le liquide, lave à deux reprises la surface inférieure du mycélium avec de l'eau distillée, presse et sèche au-dessous de 100°, puis à 100° et on pèse. »

Il est évident que les moyens, soit de presser le mycélium, soit de le priver du liquide imprégnant, ne sont pas rigoureusement définis. Raulin presse fortement le mycélium pour exprimer la majeure partie du liquide : il admet donc qu'il doit en rester un peu, d'après son texte même.

Javillier lave soigneusement la surface inférieure qu'il presse ensuite à la main, le mot soigneusement n'est pas une définition idéale de l'expulsion ; il se trouve explicité dans le mémoire de 1913 ^(8 bis), où il est dit qu'on lave à deux reprises la surface inférieure avec de l'eau distillée ; mais là encore on peut se demander si la masse mycélienne a laissé diffuser tout le liquide qui l'imprégnait ; cela doit d'ailleurs dépendre du temps de macération ou du procédé de lavage.

Voici celui qui a été adopté dans tous les cas :

A la fin du 5^e jour, on prélève le mycélium du liquide de culture et on le dépose sur papier-filtre pour enlever la majeure partie du liquide imprégnant : puis on l'immerge dans un cristalliseur contenant 25 cm³ d'eau distillée, la face inférieure primitive étant maintenue en dessous (pour une culture faite avec 50 cm³ de milieu de Raulin). On refait la même opération sans attendre, puis on essore sur papier-filtre en pressant légèrement à plusieurs reprises jusqu'à ce que le papier reste sec au contact du mycélium pressé. La culture lavée et essorée est pesée ; on obtient ainsi le poids du mycélium humide ; il ne reste plus qu'à le sécher à l'étuve, à 103°-105°, jusqu'à poids constant, ce qui donne le poids réel de la culture.

⁽⁷⁾ JAVILLIER, *C. R. Ac. Sc.*, 1908, **146**, 365.

⁽⁸⁾ JAVILLIER, *Bull. Soc. chim.*, 1913 [4], **13**, 709.

^(8 bis) JAVILLIER, *Bull. Soc. chim.* [4], **13**, 709.

Combinaisons d'Iridium.

Les premiers essais ont été faits en passant successivement des combinaisons les plus simples, comme les chlorosels, à de plus compliquées, telles que les dérivés pyridinés, oxalatés ou sulfatés.

CHLOROIRIDATE DE SODIUM. — De formule $\text{IrCl}_6\text{Na}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (Ir : 34,48 p. 100). 1. Avec 1/8 000 de ce sel, pour avoir un terme comparable à l'emploi du platine par Raulin, on a noté au bout d'un jour un léger voile ; dès le 2^e jour, il y avait déjà un mycélium épais et le 3^e jour, il était complètement noir de spores. Dans ce cas particulier, le liquide de culture a noirci et même gardé sa teinte après filtration ; le mycélium séché à 100° pesait 0,70 g. Un essai témoin fait en même temps avait donné un poids pour ainsi dire identique (0,71 g) avec les mêmes phases de développement ; on a alors essayé des concentrations de plus en plus fortes de 1/1 000, 1/500, 1/100.

2. Avec 1/1 000, le mycélium au 3^e jour était encore tout blanc ; le 4^e, quelques spores apparurent et le 5^e, la sporulation recouvrait tout le mycélium ; le poids de celui-ci était de 0,80 g ; deux autres expériences donnèrent les chiffres de 0,62 et 0,60 g.

3. Avec 1/500, après 5 jours, le mycélium était plus mince que d'habitude, de couleur jaune et sans spores ; retiré le lendemain, il pesait, sec, 0,60 g. Deux autres expériences donnèrent 0,60 et 70 g.

4. Avec 1/100, il apparaissait à peine quelques flocons blancs, sans développement ultérieur. Dans ces expériences, la couleur foncée du chloroiridate disparaissait, par suite de la réduction en chloroiridite. Il semble donc que, jusqu'à 1/1 000, le chloroiridate n'entrave en rien la marche de la culture ; avec 1/500, si le poids du mycélium était à peu près semblable, il n'y avait toutefois pas de sporulation ; enfin avec 1/100, la toxicité devient évidente.

CHLOROIRIDITE DE SODIUM. — Ce sel de formule $\text{IrCl}_5\text{Na}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ renferme 27,94 p. 100 d'iridium. Avec 1/8 000 de ce composé, puis 1/1 000 et 1/500 voire même 1/100, les cultures se sont développées exactement comme pour le témoin, c'est-à-dire que le 3^e jour le mycélium était déjà très consistant avec quelques spores et, le 5^e jour, il était complètement sporulé.

À titre de renseignement complémentaire, les poids des mycéliums secs variaient entre 0,80 g et 0,90 g, même pour la culture à 1/100 ; toutefois, cette dernière avait laissé en solution sensiblement plus de matière que les autres, à savoir 1,90 g p. 100 au lieu de 0,40 à 0,50 g ; il est vrai qu'il faut compter que le chloroiridite reste en majeure partie dans le liquide de culture et intervient pour augmenter le résidu.

On peut donc constater que la culture à 1/100 de chloroiridite avait

prospéré, tandis qu'il n'en avait pas été de même pour le chloroiridate ; ce fait m'a paru assez singulier pour que j'aie entrepris de nouvelles expériences afin de le confirmer.

Ces expériences ont été faites avec une souche de *Sterigmatocystis nigra* remise par Mlle Lambin, de la Faculté de Pharmacie.

Le témoin avait donné un mycélium pesant 1,76 g (pour 50 cm³) ; avec le *chloroiridite*, il y a eu un jour de retard pour atteindre le développement complet du mycélium qui, par contre, avait un poids supérieur à celui du témoin (2 g à l'état sec).

Avec le chloroiridate, le retard a été considérable ; jusqu'au 4^e jour, il n'y avait que quelques flocons superficiels qui, pendant les 5 jours suivants, se sont développés lentement sans sporulation ; ce mycélium a été néanmoins retiré ; il pesait 1,24 g. Comme le liquide restant a redonné quelques filaments, on l'a remis à l'étuve, où le mycélium a continué à croître et même à sporuler. Au bout de 5 jours, on a pu encore recueillir 0,70 g de mycélium ; le poids total a donc été de 1,94 g. Dans ces expériences, comme dans la précédente, la couleur foncée du chloroiridate avait également disparu ; celui-ci a dû se réduire progressivement en chloroiridite, ce qui expliquerait qu'à un moment donné la culture prenne la même marche qu'avec le chloroiridite. On notera au passage que les poids récoltés, 2 g et 1,94 g, sont supérieurs à celui du témoin, 1,76 g.

IRIDIOSULFATE DE POTASSIUM. — Sous ce nom, je me suis servi d'un sel qui m'a été remis par M. Delépine ; c'est le résultat d'une fusion de sels d'iridium avec SO₄HK ; M. Delépine n'en a pas encore déterminé la constitution exacte ; on sait qu'il contient 33 p. 100 d'iridium environ et que 1/3 s'y trouve à l'état quadrivalent et 2/3 à l'état trivalent. Cet essai a été fait pour voir si la présence d'iridium quadrivalent avait une influence. Il m'a été confié un sel cristallisé en hexagones et un autre en aiguilles.

A 1/500 avec le sel en hexagones la culture était normale avec un poids de mycélium de 0,77 g ; l'extrait sec pesait 0,47 g p. 100.

Avec le sel en aiguilles, à 1/500, le mycélium était de 0,80 g et l'extrait sec 0,50 g p. 100.

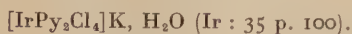
ALUN D'IRIDIUM ET DE CÉSIIUM (SO₄)₂IrCs, 12H₂O (Ir : 26,22 p. 100). — Dans son travail sur le comportement d'*Aspergillus niger*, M. Delépine avait vu qu'à 1/500 la culture pouvait se développer ; il a été fait des essais à 1/2 000, 1/500, 1/200.

A 1/2 000, la culture était tout à fait normale ; le mycélium, parfaitement sporulé, pesait 0,85 g.

A 1/500, il y a eu déjà manifestation de certains troubles ; le 5^e jour, le mycélium apparemment moins abondant que dans l'expérience précédente, était jaunâtre, sans spores ; son poids était pourtant de 0,52 g.

A 1/200, il y a eu inhibition de la culture ; on aurait pu attribuer cette toxicité au césium ; cependant un essai à 1/200 de sulfate de césium a donné une culture normale, bien que le poids du mycélium fût un peu faible.

IRIDIUM DIPYRIDINO-TÉTACHLORURE DE POTASSIUM :



M. Delépine a montré qu'il y avait deux isomères, l'un rouge, *trans*, et l'autre orangé, *cis* ; dans le travail précité on avait signalé leurs ensemencements spontanés pour des solutions à 1/500. Il n'a été fait qu'une expérience avec le dérivé orangé, à 1/100 ; la culture fut tout à fait normale.

IRIDIUM-TRICHLORÉ AQUO-DIPYRIDINÉ *cis* :



On a fait des cultures à 1/500 et 1/150 ; les développements étaient normaux, les poids de mycélium sec étaient respectivement de 0,75 g et 0,79 g.

IRIDIUM-DICHLORO-DIOXALATE TRIPOTASSIQUE. — Ce sel de formule :



a été pris sous la forme *cis* décrite par M. Delépine ⁽⁹⁾. Il a été utilisé au 1/200 ; culture tout à fait normale, avec un mycélium pesant 0,85 g.

Une autre culture a été faite au 1/50 ; le poids de mycélium était identique à celui du témoin.

IRIDIUM TRIOXALATE TRIPOTASSIQUE RACÉMIQUE. — De formule :



Une culture à 1/250, après 7 jours d'étuvage, a fourni, pour 50 cm³, 1,16 g de mycélium sec ; le témoin simultané a donné 1,11 g.

Une expérience ayant montré l'innocuité de l'irido-dichloro-dioxalate dipotassique à 1/50, on en a fait une au même titre avec le dérivé trioxalaté ; la culture a été normale également en donnant 1,20 g de mycélium sec, exactement comme le témoin.

Essais sur la fixation possible de l'iridium par le mycélium.

Dans leur travail sur l'utilité du zinc pour la croissance d'*Aspergillus niger*, Bertrand et Javillier ^(9 bis) ont démontré que ce métal se fixait dans une certaine proportion sur le mycélium. Il était donc intéressant

⁽⁹⁾ C. R. Ac. Sc., 1922, 175, 1408.

^(9 bis) BERTRAND et JAVILLIER, Bull. Soc. chim., 1912 [4], 11, 352.

de voir si la moisissure cultivée sur un milieu contenant de l'iridium s'emparerait de ce métal. Pour déterminer la teneur en iridium, j'ai utilisé le procédé de M. Delépine ⁽¹⁰⁾, lequel est une modification de la réaction de Lecoq de Boisbaudran ⁽¹¹⁾.

On fait bouillir la matière iridiée dans un tube à essais ou un petit matras de Kjeldahl avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à apparition de fumées blanches, puis on ajoute une ou deux gouttes d'acide nitrique au liquide chaud, en reportant juste à l'ébullition. On a une coloration bleu violace ; le liquide additionné d'eau se décolore. Si l'on doit diluer le produit de l'attaque sulfurique, il faut évidemment le faire avec de l'acide sulfurique concentré.

Pour appliquer cette réaction aux mycéliums, on en prend un poids déterminé (le plus souvent correspondant à 0,10 g de mycélium sec) ; on l'introduit dans un petit matras avec 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et 0,50 cm³ d'acide nitrique et on laisse bouillir jusqu'à destruction complète de la matière organique. Le liquide étant devenu presque incolore, ce qui demande de 20 à 30 minutes, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide nitrique et porte de nouveau juste à l'ébullition. Après refroidissement, ce liquide est transvasé dans des tubes en rinçant le matras avec de l'acide sulfurique ; il ne reste plus qu'à compléter le volume à 10 cm³. La coloration est comparée à celles de solutions étalons, conservées en tubes scellés, contenant pour ce même volume 0,50 à 10 mg de chloroiridate $\text{IrCl}_6\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,50 mg donne une coloration appréciable à l'œil nu. Les résultats sont ensuite rapportés à la totalité de la culture et sont convertis en teneur en iridium métal.

Quatre séries d'essais ont été exécutés en faisant varier le degré de lavage du mycélium (simple essorage sur papier-filtre ; ou lavage à l'eau, puis trois lavages à l'alcool à 50 p. 100 ; ou lavages à l'alcool à 50 p. 100 jusqu'à ce que les liqueurs ne contiennent plus d'iridium), enfin en déterminant la fixation de ce métal par un mycélium provenant d'une culture témoin.

¹⁰ Le mycélium était simplement séparé de la culture et essoré sur papier-filtre, jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus mouillé. Ce mycélium retenait une certaine proportion de liquide de culture qui était évaluée en déterminant la perte par dessiccation à 100°-105°. On prenait un certain poids de mycélium séché pour la destruction.

Dans les premiers essais, portant sur le mycélium encore imprégné du milieu de culture contenant du *chloroiridite de sodium* à 1/500 (50 cm³ de milieu de Raulin), on peut faire le raisonnement suivant : le liquide contenait 0,10 g de $\text{IrCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, soit 0,0279 de métal ; on avait un mycélium qui, simplement essoré sur papier-filtre, pesait 7 g,

(¹⁰) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1906 [3], **35**, 796.

(¹¹) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **96**, 1336.

alors que le liquide de culture pesait encore 42,85 g. Séché, le mycélium pesait 0,80 g ; on supposait qu'il avait retenu 7 g — 0,80 g = 6,20 g de liquide imprégnant qui, s'il avait conservé à peu près la teneur initiale en iridium, en aurait contenu :

$$\frac{6,20 \text{ g} \times 0,0279}{50} = 0,0034 \text{ g.}$$

La destruction sulfurique conduit à une teneur totale de 0,0069 g ; il y aurait donc 0,0029 g de métal retenu dans le mycélium pesant sec 0,80 g, soit 0,0036 g de métal par gramme de mycélium.

Pour une solution à 1/1 000 de chloroiridite, avec un poids de mycélium de 0,78 g, on a trouvé que celui-ci contenait 0,0022 g d'iridium ; soit 0,0028 g de métal par gramme de mycélium.

2° Le mycélium, détaché de la culture et lavé à l'eau, était traité à trois reprises par immersion dans 10 cm³ d'alcool à 50 p. 100 ; on pouvait, en effet, supposer que l'alcool étendu mouillerait mieux pour extraire le liquide d'imprégnation.

Pour les mycéliums humides lavés à l'alcool à 50 p. 100, avec le *chloroiridite*, on a obtenu des résultats sensiblement analogues. Pour une culture à 1/100, soit 0,1397 g d'iridium initial, le mycélium correspondait à 0,85 g de mycélium sec. Celui-ci contenait 0,00454 g de métal, soit 0,00534 g par gramme.

Une seconde culture à 1/500 (mycélium humide correspondant à 0,50 g de mycélium sec et l'iridium initial étant de 0,0279 g) a montré qu'il contenait 0,0021 g de métal soit 0,0042 g par gramme.

Deux cultures avec du *chloroiridate* ont donné les teneurs suivantes :

Pour 1/1 000 (0,01725 g d'iridium initial), le mycélium humide pesant 3,12 g contenait 0,0016 g de métal, soit 0,0051 g par gramme.

Pour 1/500 (0,0345 g d'iridium initial), le mycélium pesant 3,55 g contenait 0,0025 g de métal, soit 0,0007 g par gramme.

3° Pour confirmer la présence d'iridium dans les mycéliums, les lavages à l'alcool à 50 p. 100 ont été répétés jusqu'à disparition complète du sel d'iridium dans les liqueurs de lavage, révélée par le dosage colorimétrique habituel.

Un mycélium provenant d'une culture en présence de chloroiridite de potassium ([IrCl₆]K₃, 3H₂O) à 1/500 (0,03336 g d'iridium initial) contenait encore 0,005246 g de métal pour 1,04 g, soit 0,00504 g par gramme.

Un essai analogue a été fait sur un autre mycélium ayant proliféré sur [Ir(C₂O₄)]K₃ au 1/250, car il y avait lieu de se demander si, avec ce composé plus spécifiquement organique que les précédents, sans Cl ni S, l'iridium s'était fixé davantage ou moins sur le mycélium. Il ne renfermait que 0,176 mg pour 1,16 g de mycélium, soit 0,00015 g par gramme.

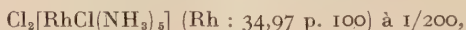
4° Deux essais ont été faits pour se rendre compte de la possibilité

de fixation des composés iridiés sur du mycélium sec provenant d'une culture ordinaire. Pour cela, on le mettait en contact avec la solution iridiée pendant 48 heures, puis on le lavait à l'alcool à 50 p. 100 comme dans les essais précédents, jusqu'à ce que le liquide de lavage n'en contienne plus d'une façon appréciable. Avec une solution de chloroiridite tripotassique à 1/250, on ne trouva que 0,0002 g de Ir par gramme. Avec l'iridotrioxalate, au même titre, on n'en trouva pas.

Les résultats de ces expériences sont les suivants. Lors des cultures en présence des complexes chlorés, le mycélium vivant retient des quantités appréciables d'iridium (expérience du 3^o précédent) et beaucoup moins avec le complexe oxalaté. Avec le mycélium séché provenant d'une culture ordinaire, la fixation est pour ainsi dire nulle, même avec le chloroiridite (expérience du 4^o précédent).

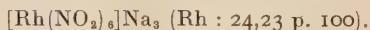
Combinaisons de rhodium.

Dans les expériences de M. Delépine ⁽¹⁾, il a été reconnu que le chlororhodate d'ammonium $[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_3, 12\text{H}_2\text{O}$ (Rh : 17,57 p. 100), ainsi que le dichlorure de rhodium-chloro-pentammonié :



laissaient croître *Aspergillus niger*. En outre, le rhodium-hexanitrite de sodium $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ (Rh : 24,23 p. 100), à 1/1 000, avait donné une culture également. Il n'a été refait d'expériences nouvelles qu'avec le dérivé nitrité, le dérivé pentammonié, le rhodicyanure de potassium (Rh : 27,40 p. 100) et une préparation très spéciale, dite rhodium colloïdal.

RHODIUM-HEXANITRITE DE SODIUM :



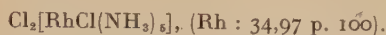
A 1/1 000, la culture, tout à fait normale, donne 0,90 g de mycélium sec.

A 1/500, il n'y a eu aucun développement. A propos de ce dérivé nitrité, on a pu observer qu'il y avait eu une précipitation très apparente, lors de son introduction dans le milieu de culture. Cela n'est pas surprenant, car on a constaté qu'une solution de $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ à 1/100, versée dans cinq fois son volume de culture, précipite nettement; il faut attribuer cette précipitation à la présence des sels de potassium et d'ammonium du milieu. Il faut donc admettre que c'est seulement la quantité non précipitée qui a empêché la culture. On sait, en effet, que les rhodium-hexanitrites de K et NH_4 sont peu solubles. Leidié et Quennesen ⁽¹²⁾ ont même fondé sur cette faible solubilité une méthode de séparation

⁽¹²⁾ LEIDIÉ et QUENNESEN, *Bull. Soc. chim.*, 1902 [3], 27, 179 ; 1903 [3], 29, 801.

de l'iridium et du rhodium d'avec les autres métaux de la famille du platine.

DICHLORURE DE RHODIUM CHLORO-PENTAMMONIÉ :



Employé à 1/500, ce sel a donné une culture abondante, mais avec un mycélium à peine sporulé ; le poids de celui-ci était de 0,87 g.

A part la sporulation, ce dérivé s'est donc montré moins toxique que le dérivé nitrité, ce qui a engagé à pousser la concentration à 1/200. Une des cultures a donné un mycélium nettement sporulé et l'autre, un mycélium presque sans spores. Les poids de mycélium étaient importants dans les deux cas (plus de 1 g).

RHODIUM-HEXACYANURE DE POTASSIUM :



Ce complexe n'existant pas dans la collection de M. Delépine, j'ai dû le préparer. Il a été l'objet de travaux de la part de plusieurs auteurs. En particulier, F. Krauss et Umbach ⁽¹³⁾, après avoir rappelé les procédés de Claus, de Martius et celui de Leidié ⁽¹⁴⁾, disent qu'au lieu de suivre le procédé de Claus reproduit par Martius (fusion de CNK avec l'hexachlororhodate d'ammonium), ils employèrent le dichlorure de rhodo-chloro-pentamine parce qu'il se laisse préparer facilement pur et surtout qu'il donne moitié moins de chlorure de potassium qui gêne les cristallisations fractionnées nécessaires. Ayant répété cette manipulation, qui se fait dans une capsule d'argent, j'ai eu très notablement du métal réduit et, par suite, une quantité de chlorure de potassium plus importante que ne le laissait prévoir une réaction normale, la destruction jusqu'au métal libérant du chlore. J'ai préféré opérer de la façon suivante : 10 g de chlororhodate de sodium ont été décomposés par du carbonate de sodium à chaud. L'hydroxyde récolté a été dissous dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et la solution évaporée à sec au bain-marie. Le chlorure de rhodium formé a été dissous dans très peu d'eau et la solution ainsi obtenue a été transvasée dans une capsule d'argent avec 15 g de cyanure de potassium et évaporée à sec. Le résidu a été chauffé jusqu'à fusion ignée de la masse ; le produit rouge formé a été repris par l'eau distillée et filtré pour séparer peu de rhodium métallique dont le poids n'était que de 0,15 g. La solution, évaporée à 30 cm³, a abandonné 5,85 g (théorie : 6,25 g) de rhodicyanure, qui peut être purifié en le dissolvant dans 6 ou 7 cm³ d'eau à chaud. Le complexe, par refroidissement, se sépare en de magnifiques aiguilles

⁽¹³⁾ F. KRAUSS et UMBACH, *Z. anorg. Chem.*, 1929, **179**, 357.

⁽¹⁴⁾ LEIDIÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1900, **30**, 87.

incolores. Dans cette expérience, l'excès de cyanure était de 11 g environ ; il serait difficile d'obtenir le reste de rhodicyanure non séparé, mais il peut être transformé en sel de cuivre en premier lieu. A cet effet, l'eau-mère est versée petit à petit dans l'acide acétique (10 g) étendu de son poids d'eau ; il y a une vive effervescence due au dégagement de NCH. De cette façon l'acide cyanhydrique n'est pas chauffé avec un excès de cyanure et l'on évite ainsi le brunissement ; le liquide est évaporé à sec au bain-marie et le résidu est repris par l'alcool absolu pour enlever l'acétate de potassium. Le résidu non dissous est repris par l'eau ; on filtre pour séparer de très petites quantités de produit coloré ; en ajoutant du sulfate de cuivre, il se sépare du rhodicyanure de cuivre d'un beau bleu qui pourrait être retransformé en sel potassique.

Bien que Leidié ait vanté son procédé qu'il présentait comme supérieur à ceux de ses devanciers, je m'en suis tenue au procédé ci-dessus. Je rappelle que le procédé de Leidié est le suivant. On dissout l'hydroxyde de rhodium fraîchement précipité dans la potasse et verse cette solution dans un excès d'acide cyanhydrique à 25-30 p. 100, puis on attend la polymérisation de l'acide en matière brune insoluble ; mais comme l'auteur n'indique aucune proportion des réactifs, il est évident qu'outre le désagrément de préparer l'acide cyanhydrique, il aurait fallu plusieurs expériences pour trouver les proportions favorables. C'est pourquoi je m'en suis tenue aux conditions précisées ci-dessus.

Ce complexe s'est avéré inoffensif à des doses relativement élevées. Les cultures ayant été faites au 1/500 et au 1/100, les poids de mycélium étaient respectivement de 1,15 g et 1,20 g, alors que le témoin pesait 0,95 g.

RHODIUM COLLOIDAL. — Le *Traité de chimie minérale* de Pascal (t. XI, p. 540) mentionne quelques propriétés physiologiques du rhodium. En particulier, il cite Lancien, qui a préparé un rhodium colloïdal électrique ⁽¹⁵⁾, dont des doses très faibles (0,01 p. 100 de bouillon de culture) étaient déjà efficaces. Des résultats curatifs, dans des cas d'infections diverses, avaient été obtenus. Passant sur quelques observations, nous signalerons seulement que Levaditi ⁽¹⁶⁾ a considéré les composés du rhodium, de l'osmium et de l'iridium comme inactifs contre la syphilis.

Grâce à l'amabilité de M. Candelier qui exploite le rhodium colloïdal, sous le nom de Lantol, nous avons pu faire quelques essais de culture d'*Aspergillus niger*. La préparation contenait 0,083 g de rhodium pour 100 g avec de petites quantités de collargol.

Une culture avec 50 cm³ de milieu de Raulin additionnés de 18 cm³ de

(¹⁵) A. LANCIEU, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, **153**, 1088.

(¹⁶) C. LEVADITI, *C. R. Soc. Biol.*, 1927, **97**, 167.

rhodium colloïdal (soit 0,015 g de Rh) n'a montré aucune différence pour le poids du mycélium de cette culture et celui du témoin : 1,05 g de mycélium sec dans les deux cas.

Combinaisons de platine.

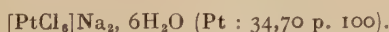
Raulin avait fait six expériences avec le « bichlorure de platine » (p. 135 de sa thèse ⁽²⁾), aux concentrations suivantes consignées dans son travail pour 200 g de milieu.

N° 1 . . .	0,0500 g au 1/4 000	N° 4. . .	0,0062 g au 1/32 000
2 . . .	0,0250 » au 1/8 000	5. . .	0,0032 » au 1/64 000
3 . . .	0,0125 » au 1/1 600	6. . .	témoin

Après trois jours, végétation nulle dans 1 et 2 ; tandis que le développement de la mucédinée s'est effectué régulièrement en 3, 4 et 5, pour lesquels les poids de récolte sèche se sont élevés respectivement à 0,70 g, 1 g et 1,2 g, alors que la récolte normale est, pour lui, de l'ordre de 1,20 g.

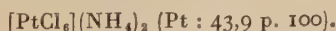
Il nous est impossible de dire quelle était la teneur en platine de la combinaison employée, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer. Toujours est-il qu'il conclut que le « bichlorure de platine » est vénéneux à la dose de 1/8 000. C'est pourquoi la première expérience a été faite à ce titre avec le chloroplatinate de sodium.

CHLOROPLATINATE DE SODIUM :



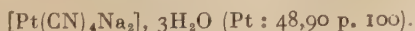
La récolte, pour 50 cm³ de culture, avec 1/8 000, a été seulement de 0,48 g, mais le mycélium n'avait pas sporulé. Avec des doses plus fortes, 1/1 600 et 1/800, le développement a été partiel en ce sens que le mycélium ne couvrait pas toute la surface et n'était pas sporulé.

CHLOROPLATINATE D'AMMONIUM :



Les résultats ont été semblables ; si, au lieu d'arrêter les expériences au bout de 5 ou 6 jours, on les prolonge, le métal est réduit et finalement le mycélium se développe normalement. C'est pourquoi on a fait les expériences suivantes, avec des complexes présumés plus stables, tels que le platinocyanure et les sels tétrapyridinés.

PLATINOCYANURE DE SODIUM :

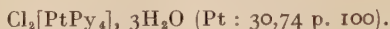


Une culture avec 1/8 000 s'étant montrée normale, on en a fait deux

autres à 1/1 000 et 1/500. Celle à 1/1 000 fut encore normale (mycélium sec 0,85 g), mais à 1/500, il y eut inhibition partielle : mycélium granuleux, non sporulé, pesant cependant encore 0,55 g.

La toxicité de ce complexe est donc inférieure à celle du chloroplatinate ; les complexes pyridinés le sont encore moins.

CHLORURE DE PLATINE TÉTRAPYRIDINÉ :



Ce complexe a été préparé selon le procédé préconisé par J. M. Jørgensen ⁽¹⁷⁾ à partir du chloroplatinite de potassium, PtCl_4K_2 . Ce sel en solution à 1/10, traité par deux molécules de pyridine (exactement), donne à froid en 24 heures le complexe dipyridiné $\text{Cl}_2[\text{PtPy}_2]$ insoluble. On sépare celui-ci, ce qui élimine le chlorure de potassium resté dans les eaux-mères. Pour passer au chlorure de platine tétrapyridiné, on suspend le complexe dipyridiné dans l'eau contenant un peu plus de deux nouvelles molécules de pyridine et chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète. La solution ainsi obtenue étant évaporée dans le vide, le produit cristallise sous forme de beaux cristaux incolores rappelant le spath d'Islande.

Avec ce complexe, on a fait une seule culture à une concentration assez forte (1/200) ; il ne s'est produit aucune inhibition.

Combinaisons de palladium.

Quatre complexes de ce métal ont été essayés : le chloropalladite de potassium, le palladocyanure de sodium, le chlorure de palladium bis-éthylène diamine et le chlorure de palladium tétrapyridiné.

McCallan et Wilcoxon ⁽³⁾ ont signalé que le chlorure de palladium ne montrait qu'une faible toxicité. Cependant, lors de ses expériences d'ensemencements spontanés ⁽¹⁾, M. Delépine avait signalé que le *chloro-palladite de potassium* $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$ (Pd : 32,63 p. 100) ne s'était pas ensemencé ; il y avait donc lieu de faire quelques essais. Comme je disposais de peu de palladium, quelques expériences ont été faites sur 20 cm³ de milieu de Raulin ; on ne peut les considérer comme très concluantes, car on observe fréquemment une réduction du composé.

A 1/10 000, on observe déjà une inhibition partielle, le composé étant sensiblement réduit.

A 1/8 100, il se forme des flocons qui recouvrent toute la surface du milieu, mais leur sporulation reste incomplète.

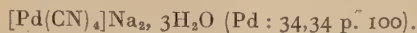
A 1/2 700, les flocons sont beaucoup plus espacés et peu sporulés.

A 1/900 et 1/300, le développement est très inhibé pour l'un et pour

⁽¹⁷⁾ J. M. JØRGENSEN, *J. prakt. Chem.*, 1886, **33**, 489.

l'autre, deux jours d'étuvage ont donné de minuscules flocons sporulés, mais le 4^e jour la croissance est tout à fait arrêtée.

PALLADO-CYANURE DE SODIUM :



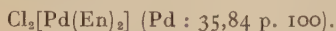
Une première culture a été faite à 1/1 000 sur 50 cm³ de milieu. A cette concentration, le développement est déjà très incomplet ; le mycélium occupe le 1/5 de la surface du liquide et reste tout à fait blanc ; son poids à l'état sec est de 0,20 g. Trois autres cultures ont été faites sur 20 cm³ de milieu en fioles coniques.

A 1/900, il se forme des flocons sur toute la surface, mais sans spores.

A 1/300, le mycélium est extrêmement mince et non sporulé.

A 1/100, il y a inhibition complète.

CHLORURE DE PALLADIUM *bis*-ÉTHYLÈNE DIAMINE :



Ce complexe a été préparé à partir du pallado-chlorure de césium (18) (P. M. : 514) ; on a utilisé ce chlorosel de césium, car il est obtenu plus facilement que les autres chlorosels alcalins, par chloruration du palladium en présence de CsCl, par les vapeurs de chlorure d'ammonium et l'oxygène de l'air.

On prépare d'abord un dérivé intermédiaire, le chloropalladite de palladium *bis*-éthylène diamine, selon la réaction :



Ce produit rose étant insoluble, on sépare ainsi le chlorure alcalin et on le reprend ensuite par deux nouvelles molécules d'éthylène diamine :



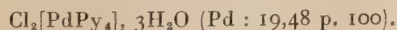
En ajoutant un peu d'eau, on chauffe au bain-marie, le produit se dissout complètement ; la solution ainsi obtenue est évaporée jusqu'à début de cristallisation ; le rendement atteint 83 p. 100.

Avec ce complexe, il a été fait deux cultures (cette fois sur 50 cm³).

A 1/500, il se forme un mycélium mince granuleux, jaunâtre, sans spores, recouvrant toute la surface, son poids étant de 0,30 g.

A 1/1 000, le développement est à peu près normal, mais la sporulation est moins abondante que pour le témoin ; la récolte était de 0,50 g.

CHLORURE DE PALLADIUM TÉTRAPYRIDINÉ :



(18) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1939 [5], 6, 1471.

D'après Rosenheim et Maas ⁽¹⁹⁾, un excès de pyridine transforme le chlorure palladeux en ce complexe ; ils l'ont formulé anhydre, mais sans l'analyser. Ultérieurement, Drew, Pinkard, Preston et Wardlaw ⁽²⁰⁾ ont signalé qu'il contient $3\text{H}_2\text{O}$ et qu'il est instable.

Il peut être préparé de la façon suivante : pour 1 g de chlorure palladeux en 10 cm³ d'eau on ajoute jusqu'à 3 cm³ de pyridine, c'est-à-dire un excès notable ; on chauffe au bain-marie ; par refroidissement, des cristaux incolores se séparent. Après essorage prolongé et séchage à l'air libre à poids constant, l'analyse donne les résultats suivants : perte de poids à 100° : 38,62 p. 100 ; après calcination, Pd représentait 19,45 p. 100 de la substance initiale. Ces chiffres correspondent à la formule : $\text{Cl}_2[\text{PdPy}_4]$, $3\text{H}_2\text{O}$, qui exige 19,48 p. 100 de métal.

La perte à 100° représente, non seulement le départ de l'eau, mais encore de deux molécules de pyridine avec transformation en dérivé insoluble dipyridiné ⁽²¹⁾ ; j'ai vérifié séparément que la solution aqueuse du tétrapyridiné (à 1/100) ne s'altérerait pas dans l'étuve à 34°, ce qui autorisait à l'utiliser pour la culture habituelle.

A 1/1 000, ce complexe est inhibiteur ; huit jours d'étuvage n'ont donné qu'un léger voile avec quelques spores. Il n'a pas été fait d'autres expériences.

Ayant constaté la présence d'iridium dans les mycéliums cultivés sur milieu iridié, j'ai tenté de rechercher le palladium, en me limitant aux cultures sur palladocyanure.

Les mycéliums, soigneusement lavés au préalable à l'eau et à l'alcool, sont calcinés, les cendres obtenues traitées par l'eau régale. Il se forme une coloration orangée intense qui disparaît avec deux gouttes d'ammoniaque. L'addition de diméthylglyoxime donne un précipité en fines et longues aiguilles jaunes indiquant la présence de palladium ; mais les dosages n'ont pas été poursuivis avec lavage à l'alcool, comme on l'avait fait à propos des complexes iridiés.

Si l'on compare les quatre expériences, il est évident que le chloro-palladite est beaucoup plus toxique que les autres complexes ; jusqu'à 1/900 le premier ne donne qu'un développement partiel, tandis que pour le palladocyanure on peut atteindre 1/300, le mycélium étant toutefois sans spore.

Le complexe à base d'éthylène diamine, à 1/500, donne un mycélium abondant, mais non sporulé ; la pyridine, qui diminuait beaucoup le pouvoir inhibiteur des métaux déjà étudiés, ne modifie que très peu la toxicité du palladium, qui s'avère comme l'un des plus toxiques.

⁽¹⁹⁾ *Zeit. anorg. Chem.*, 1898, **18**, 331.

⁽²⁰⁾ DREW, PINKARD, PRESTON et WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1899.

⁽²¹⁾ A. GUTBIER et A. KRELL, *Ber. Chem. Gesells.*, 1906, **39**, 616.

Combinaisons de ruthénium.

Trois dérivés seulement ont été utilisés : le ruthénium hydroxo-pentachlorure dipotassique $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]\text{K}_2$, le ruthénium nitroso-pentachlorure dipotassique $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$ et le ruthéno-cyanure de potassium $\text{Ru}(\text{CN})_6\text{K}_4, 3\text{H}_2\text{O}$. Dans le premier et le second, le ruthénium est quadrivalent ; dans le cyanure complexe il est bivalent.

RUTHÉNIUM HYDROXO-PENTACHLORURE DIPOTASSIQUE :

Deux cultures ont été faites au 1/200 ; le mycélium, assez épais, est resté granuleux et non sporulé, tout en ayant un poids normal de 0,92 g.

RUTHÉNIUM NITROSO-PENTACHLORURE DIPOTASSIQUE :

Le mycélium présentait le même aspect et pesait néanmoins 0,62 g. A 1/100, il y avait inhibition complète.

RUTHÉNO-CYANURE DE POTASSIUM :

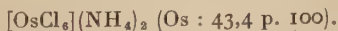
Les essais ont été multipliés, car il semblait que la présence du reste CN ne provoquait pas de diminution d'inhibition, ce qui contrastait avec les essais précédents.

A 10 000, la récolte était à peu près normale (0,70 g), mais la sporulation était incomplète.

A 1/5 000, récolte un peu plus faible (0,60 g), sans trace de spore ; le mycélium est resté parfaitement blanc.

A 1/1 000, il n'y avait que de rares flocons de mycélium.

A 1/100, l'inhibition était totale. C'est cette observation faite en premier lieu qui a incité à n'employer que les très fortes dilutions des trois essais précédents.

Combinaisons d'osmium.**CHLORO-OSMIATE D'AMMONIUM :**

Cette combinaison fut essayée tout d'abord. Deux cultures furent faites avec la souche de Mlle Lambin. Il se trouva qu'avec le témoin (pour 50 cm³) il y eut une récolte beaucoup plus forte, 2,10 g.

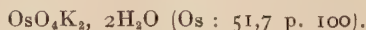
A 1/1 000, on n'observa aucun développement pendant une semaine,

mais le complexe s'étant réduit peu à peu, la culture devint presque normale avec sporulation ; poids du mycélium sec : 1,87 g.

A 1/500, il n'y eut aucun développement, au point qu'ayant récupéré les spores d'ensemencement, on voulut s'assurer si elles étaient encore vivantes ; effectivement, elles donnèrent une culture normale.

OSMIOCYANURE DE POTASSIUM $\text{Os}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Étant donnés les résultats acquis avec les autres métaux et, en particulier, l'innocuité, pour ainsi dire, des complexes cyanés, j'ai tenu à faire un essai avec ce sel. La préparation fut entreprise en suivant le procédé de Martius ^(21 bis), modifié par Krauss et Schrader ⁽²²⁾. Martius part de tétroxyde d'osmium, qu'il traite par la potasse, puis ajoute à la solution du cyanure de potassium (1,25 g de CNK pour 1 g de OsO_4) et après évaporation à sec, calcine le tout, etc. Krauss et Schrader préférèrent partir de l'osmiate de potassium préalablement préparé (4 p.) et de cyanure de potassium (8 p.) en solution aqueuse ; on évapore et continue suivant les données de Martius : chauffage au rouge faible, puis plus fort, jusqu'à fusion de la masse devenue presque blanche, reprise par l'eau bouillante et cristallisation. On obtient ainsi le composé $\text{Os}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (perte à 105° : 9,4 ; calculé : 9,7). Chemin faisant, il avait fallu préparer d'abord l'osmiate de K ; on y arrive parfaitement à partir de l'osmium (1 p.) que l'on fond avec de la potasse (2,5 p.) et du nitrate (1,5 p.) selon les indications de Ruff et Bornemann ⁽²³⁾. Ceci a permis de joindre aux essais avec l'osmiocyanure, des essais avec l'osmiate de potassium.

OSMIATE DE POTASSIUM :



Ce sel s'est révélé notablement toxique.

A 1/100 000 on observe déjà une influence nocive ; après deux jours, seulement quelques minces flocons ; après sept jours, le mycélium n'occupait encore que le tiers de la surface avec une sporulation fort incomplète ; pour 50 cm³, le poids du mycélium sec fut de 0,44 g, alors que pour le témoin il était de 1,10 g.

A 1/50 000, après sept jours, il y eut tout au plus quelques flocons de la grosseur d'une lentille.

A 1/20 000, développement nul.

OSMIOCYANURE (Os : 34,19 p. 100). — Ce corps est nettement moins inhibiteur.

A 1/10 000, la marche de la culture ne diffère pas de celle du témoin ; sporulation normale avec spores foncées. Le poids du mycélium fut de 0,93 g, comme pour le témoin, après une semaine.

^(21 bis) MARTIUS, *Liebigs Annalen*, 1861, **117**, 357.

⁽²²⁾ KRAUSS et SCHRADER, *J. prakt. Chem.*, 1928, **119**, 279.

⁽²³⁾ RUFF et BORNEMANN, *Z. anorg. Chem.*, 1910, **65**, 434.

A 1/2 000, le mycélium s'est bien développé, mais la sporulation a été un peu moindre qu'avec le témoin ; son poids fut trouvé de 0,65 g.

A 1/1 000, le mycélium fut aussi abondant que précédemment, mais la sporulation fut très incomplète ; après quatre jours, le voile était encore tout à fait blanc ; après sept jours, il était d'une teinte noisette au lieu d'être noir.

CHAPITRE II

Recherches sur la fermentation alcoolique.

Quelques essais préliminaires ont montré que le chloroiridite de sodium, $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ne gênait pas la fermentation alcoolique, tandis que le chloroplatinate, à la même dose, la freinait sensiblement. Il convenait donc de poursuivre des recherches parallèles aux précédentes qui concernaient *Aspergillus niger*.

Les expériences de fermentation ont été exécutées avec un milieu constitué par une décoction à 10 p. 100 de levure de panification fraîche ; 24 heures après, la solution était décantée et répartie dans plusieurs petits ballons en vue de sa stérilisation. Pour 100 g de décoction on ajoutait 20 g de glucose anhydre, puis le dérivé métallique ; la fermentation était amorcée par l'adjonction de 1 g de levure fraîche dont le taux d'hydratation était de 68 p. 100 ; simultanément on effectuait un essai témoin.

La proportion de 1 g de levure pour 100 g de milieu fermentaire fut choisie après quelques essais avec 0,5 g et 2 g, sans aucune addition de sel quelconque. Les résultats suivants ont été obtenus :

Temps en heures.	17	41	65	89	113	185	257	278
Pertes en grammes	0,5	1,66	4,44	6,76	8,24	9,03		
pour	1	2,56	6,01	3,02	8,86	9,14	9,40	9,53
	2	4,05	7,35	8,87	9,13	9,25	9,45	9,56
								9,59

On voit qu'avec 2 g on a, en 17 heures, plus des 4/10 de la fermentation possible et, avec 0,5 g, près de 0,17 ; il a semblé que la dose de 1 g, d'une activité intermédiaire, serait convenable et elle fut adoptée dans tous les cas.

Les tout premiers essais ont été suivis en mesurant les volumes de gaz carbonique dégagés, puis ultérieurement en évaluant les pertes de poids ; car les mesures de volumes de CO_2 n'avaient qu'une valeur indicative, le gaz pouvant se dissoudre partiellement dans l'éprouvette de la cuve à eau où on le recueillait. Les pesées ont été faites quelques

heures après l'addition de levure, afin que le milieu fermentescible soit bien saturé en CO_2 ; on obtenait ainsi des mesures qui pouvaient parfaitement se comparer. La fermentation terminée, on dosait le glucose restant par la méthode de G. Bertrand, ainsi que l'alcool par distillation. Au début, je m'étais servie d'un alcoomètre, mais il m'a paru préférable de prendre la densité sur 20 cm^3 , au flacon, en maintenant soigneusement la température à 15°, pour pouvoir me servir des tables du Codex.

Comme exemple d'innocuité du chloroiridite, voici quelques données sur les dégagements observés avec un témoin et un milieu contenant 1 p. 100 de chloroiridite de sodium. Trois heures après environ, pour s'assurer de la saturation du milieu en CO_2 , on a mesuré les volumes des gaz dégagés pour le témoin et le milieu contenant de l'iridium, à différentes périodes pour des temps égaux.

En 60 mm avec le témoin :	47 cm^3 ;	avec le milieu iridié :	49 cm^3
En 45 " " "	50 " ;	" "	50 "
En 25 " " "	25 " ;	" "	20 "

Ces résultats semblent montrer un effet favorable de l'iridium, mais il est plus prudent d'admettre que cette influence est très faible. Des mesures faites les jours suivants donnent naturellement des dégagements moindres ; on a trouvé, par exemple, par heure :

	3 ^e jour	4 ^e jour	5 ^e jour
Avec le témoin	40 cm^3	21 cm^3	7 cm^3
Avec le milieu iridié . .	42 "	25 "	9 "

Un autre exemple qui a montré très rapidement la différence qui existe entre deux complexes suivant leur nature, peut être tiré de la comparaison faite avec le rhodium-hexachlorure de sodium, le chlorure de rhodium dichloro-tétrapyridiné et le rhodium-hexanitrite de sodium. Pendant une heure, à des dates successives, on a observé les dégagements suivants :

	1 ^{er} jour	2 ^e jour	3 ^e jour	4 ^e jour	5 ^e jour
Avec $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3$, 12 H_2O à 1/100	3 cm^3	3,8 cm^3		2,6 cm^3	0,9 cm^3
Avec $\text{Cl}[\text{RhCl}_2\text{Py}_4]$ à 1/100	9 "	3,8 "	16,6 cm^3	2,7 "	1,9 "
Avec $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ à 1/700		2,25 "	0 "	0 "	

Dans ce cas, il est évident que le rhodium agit bien différemment de l'iridium.

En ce qui concerne les expériences comportant des pesées pour évaluer les pertes de poids, je puis rapporter trois exemples détaillés. Dans les deux premiers, on a comparé la fermentation d'un témoin avec celles

de deux milieux contenant l'un 1/100 de platinocyanure de sodium :



l'autre 1/200 de chloroplatinate de sodium $[\text{PtCl}_6]\text{Na}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Durée de la fermentation (heures)	Pertes de poids		Chloroplatinate de Na 1/200	
	Témoin (grammes)	Platinocyanure de Na : 1 p. 100 (grammes)	Durée (heures)	Pertes de poids (grammes)
26	1,79	1,78	18	0,90
45	3,47	3,49	39	2,37
76	5,67	5,76	63	3,59
144	8,21	8,37	87	4,26
168	8,79	8,88	111	4,52
192	9,15	9,05	207	4,80
216	9,32	9,13	232	4,82
240	9,43	9,20	255	4,84
456	9,80	9,35		
∞	9,80	9,66		

On peut dire qu'il n'y a sensiblement pas de différence entre la fermentation du liquide témoin et celle du liquide additionné de 1/100 de platinocyanure. Par contre, avec deux fois moins de chloroplatinate, si au début les dégagements se rapprochent de ceux du témoin, on les voit fléchir nettement et cela s'accroît de plus en plus ; la fermentation devient plus lente et ne s'achève pas.

Ces recherches préliminaires ont orienté les suivantes qui seront rapportées brièvement. Elles comporteront, pour la plupart, un dosage d'alcool et de glucose résiduel, la marche de la fermentation étant suivie par pesée. A propos du poids de CO_2 dégagé, on a fait figurer la perte de poids de l'ensemble fermentaire, en ne tenant pas compte de ce que le gaz est saturé de vapeur d'eau. Aux environs de 20°, on peut estimer la tension de cette vapeur à 20 mm de mercure, ce qui conduit à un poids de 0,02 p. 100 par litre. Dans le cas d'une fermentation complète, la perte de 10 p. 100 correspond grossièrement à un volume de 5 litres ; la correction serait seulement de 0,10 g. Il a semblé inutile de prendre cette correction en considération.

Combinaisons d'iridium.

Avec 1/100 de chloroiridite de sodium $[\text{IrCl}_6]\text{Na}_3, 12\text{H}_2\text{O}$, après une fermentation de sept jours, on a obtenu 60 cm^3 de distillat alcoolique au titre de 19° (à 15° C), ce qui correspond à 9,06 g d'alcool pur, tandis que le témoin avait donné 55 cm^3 au titre de 20°8 (à 15° C), correspondant à 9,53 g d'alcool.

Avec l'*irido-nitrite de sodium* $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$, à 1/100, la fermentation a été suivie par pesée pendant plusieurs semaines ; la distillation a fourni 9,77 g d'alcool et il restait 0,145 g de glucose.

A ces expériences, on en a ajouté une en présence de sulfite de sodium (44 p. 100 de sulfite avec 1/100 de chloroiridite de sodium). La fermentation suivit exactement le même cours qu'avec un témoin de même teneur en sulfite. Il y a eu des pertes de poids de 8,6 g avec le sulfite seul et 8,8 g avec le dérivé iridié et, pour l'alcool, 6,1 g et 6,7 g respectivement. Les moindres proportions de CO_2 et d'alcool proviennent de ce qu'il s'est formé de la glycérine en proportion notable.

Combinaisons de rhodium.

CHLORORHODITE DE SODIUM $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3, 12\text{H}_2\text{O}$. — Les essais ont été faits avec 0,50, 1 et 2 p. 100.

Avec 1/200, après une perte de 10,3 g on a dosé 0,17 g de glucose restant.

Avec 1/100, l'expérience avait été faite avec mesure du volume de CO_2 ; il restait 0,38 g de glucose.

Avec 2/100, il y eut nettement inhibition ; la perte de poids ne fut que 4,9 g et le glucose restant 10,12 g.

RHODONITRITE DE SODIUM $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$. — Ce complexe a été utilisé au 1/700 (0,15 g p. 100) ; à cette dose il y a eu inhibition complète.

RHODICYANURE DE POTASSIUM $[\text{Rh}(\text{CN})_6]\text{K}_3$. — Deux essais, l'un à 1/100, l'autre à 2/100, que l'on a suivis pendant une vingtaine de jours dans les deux cas : perte de poids 10,2 g et glucose restant 0,11 g. Ce complexe s'est donc montré remarquablement indifférent.

CHLORURE DE RHODIUM DICHLORO-TÉTRAPYRIDINÉ :



Il a été utilisé à 1/100 ; un mois après, il restait 5,9 g de glucose et 6,2 g d'alcool étaient formés. Ce produit s'est donc montré passablement inhibiteur.

RHODIUM COLLOIDAL. — La fermentation a été maintenue pendant trois semaines et on a constaté une perte de poids presque normale, de 9,5 g, avec formation de 9 g d'alcool.

Combinaisons de platine.

Antérieurement, on a cité deux exemples donnant un premier aperçu de la différence de nocivité entre un chlorosel et un dérivé cyané ; d'autres expériences ont été ajoutées.

CHLOROPLATINITE DE POTASSIUM $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$. — Cette expérience avait été faite au début avec des mesures de volume du gaz carbonique. On en a refait avec pesées et observé le même effet réducteur.

A la dose de 1/100, un premier essai sembla anormal, en raison de la réduction du chloroplatinite. Ayant constaté l'arrêt du dégagement après quelques jours, on ajouta de la levure fraîche à plusieurs reprises ; on ne constata pas d'amélioration (faible dégagement de CO_2).

L'expérience a été répétée avec pesées. En 16 jours, il n'y eut que 1,46 g de gaz formé, toujours avec apparition de métal ; le platine dosé dans le précipité, formé dans le liquide fermentaire, pesait 0,156 g, correspondant à 0,332 g de $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$, soit le tiers de la dose initiale.

A 1/200, il y eut encore inhibition (perte de poids 2,34 g), avec comme précédemment, réduction partielle du chlorosel ; métal précipité : 0,138 g.

CHLOROPLATINATE DE SODIUM $[\text{PtCl}_6]\text{Na}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. — A l'expérience à 1/200, qui avait montré une inhibition marquée, on en a ajouté deux à 1/2 000 et 1/1 000.

Concentration	Perte de poids	Glucose restant	Alcool
1/2 000	9,8 g (12 jours)	0,14 g	8,9 g
1/1 000	9,6 » (17 »)	0,50 »	8,8 »
1/200	4,8 » (11 »)	9,75 »	4,0 (rappel)

L'inhibition, partielle avec 1/200, n'existe pour ainsi dire pas avec 1/1 000 et encore moins avec 1/2 000. Avec 1/200, le dégagement avait cessé dès le 11^e jour.

Il est surprenant que le glucose réduise le chloroplatinite et non le chloroplatinate.

PLATINO-CYANURE DE SODIUM $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Na}_2$. — A 1/100, la fermentation s'est montrée à peu près aussi régulière que celle d'un témoin exécutée simultanément (durée : 21 jours).

	Perte de poids	Glucose restant	Alcool
Solution cyanurée	9,5 g	0,13 g	9,3 g
Témoin	9,8 »	0,09 »	8,9 »

CHLORURE DE PLATINE TÉTRAPYRIDINÉ $\text{Cl}_2[\text{PtPy}_4], 3\text{H}_2\text{O}$. — Le premier essai à 1/200 ayant montré une nette absence de toxicité, on en a refait un à 1/50.

	Perte de poids	Glucose restant	Alcool
1/200.	10 g	0,12 g	8,9 g
1/50	10 »	0,13 »	8,6 »

Combinaisons de palladium.

CHLOROPALLADITE DE POTASSIUM $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$. — Deux essais : l'un à 1/1 000 a donné pendant 16 jours un dégagement de CO_2 à peu près normal ; l'autre, à 1/200, a inhibé la fermentation en quelques heures.

CHLOROPALLADITE DE CÉSIIUM $[\text{PdCl}_4]\text{Cs}_2$. — Il a été dit antérieurement pourquoi on s'était servi de ce sel. Une seule expérience a été faite à 1/500, la fermentation a été incomplète. La perte de poids n'était que de 6 g, le glucose restant 7,9 g et l'alcool 5 g : l'expérience avait été prolongée pendant 27 jours.

PALLADO-CYANURE DE SODIUM $[\text{Pd}(\text{CN})_4]\text{Na}_2$. — Une fermentation avec 1/100 a donné, en 27 jours, une perte de poids de 10 g, avec 9,9 g d'alcool ; il ne restait que 0,064 g de glucose. L'inhibition a donc été nulle.

CHLORURE DE PALLADIUM DIÉTHYLÈNE DIAMINE $\text{Cl}_2[\text{PdEn}_2]$. — Utilisé à 1/500, ce sel a donné une fermentation incomplète. Après quatre semaines, la perte de poids n'était que de 2,80 g, le glucose restant 14,1 g et l'alcool 4,7 g.

Combinaisons de ruthénium.

RUTHÉNIUM-NITROSO-PENTACHLORURE DIPOTASSIQUE $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$. — A 1/100, on obtient une fermentation incomplète et à 1/1 000 elle est presque régulière.

	Perte de poids	Glucose restant	Alcool
	—	—	—
1/100 . .	2,3 g	15 g	1,60 g
1/1 000 . .	9,5 »	0,13 »	8,90 »

RUTHÉNO-CYANURE DE POTASSIUM $[\text{Ru}(\text{CN})_6]\text{K}_4\text{O}, 3\text{H}_2$. — Un essai avec 1/100 a donné des résultats normaux : perte de poids : 9,6 g ; glucose : 0,12 g ; alcool : 8,9 g.

Une fois de plus on peut constater l'innocuité du dérivé cyané.

Combinaisons d'osmium.

Il a été d'abord essayé une fermentation avec le CHLORO-OSMIATE D'AMMONIUM $[\text{OsCl}_6](\text{NH}_4)_2$. — Au titre de 1/1 000, ce complexe s'est montré tout à fait indifférent ; la perte de poids était de 10,6 g, avec seulement 0,15 g de glucose restant et 9,6 g d'alcool.

Comme pour les cultures d'*Aspergillus niger*, on a fait d'autres essais

avec l'osmiate de potassium et l'osmocyanure (sur 50 cm³ de solution avec 10 g de glucose).

OSMIATE DE POTASSIUM OsO₄K₂. — Contrairement à ce qui s'est passé pour *Aspergillus*, dont la culture était contrariée déjà pour 1/100 000, la première fermentation avec 1/500, légèrement moins rapide au début, a fini par être complète. Mais, alors que dans le milieu de Raulin, ce sel ne paraissait pas décomposé, dans le milieu glucosé, il y a eu des modifications de coloration, successivement jaune, jaune ocré, marron et violâtre foncé, dues sans doute à la réduction. En fait, cette couleur ne paraît pas contenir d'élément nocif. Quoi qu'il en soit, deux expériences à 1/500 et 1/200, faites en parallèle avec un témoin, ont donné les résultats suivants (on s'est borné aux pertes de poids pour ces fermentations avec 50 cm³ de solution contenant 10 g de glucose; une partie seulement des pesées est rapportée) :

Durées en heures		24	48	96	144	192	264	384	504
Pertes de poids	Témoin	1,21	2,63	4,38	4,72	4,87	5,08	5,33	5,48
	1/500	0,70	1,55	3,17	4,35	4,61	4,70	4,74	4,80
	1/200	0,23	0,43	0,67	0,81	1,08	1,68	2,43	3,20

OSMIOCYANURE [Os(CN)₆]K₄, 3H₂O. — On a poussé les essais jusqu'à une concentration de 1/100. Voici les pertes de poids comparées au même témoin que précédemment :

Durées en heures.	24	48	96	114	192	264	384	504
Témoin.	1,21	2,63	4,38	4,72	4,87	5,08	5,33	5,48
1/500	1,16	2,54	4,34	4,76	4,86	5,00	5,15	5,29
1/200	1,83	2,50	4,35	4,75	4,85	4,96	5,09	5,21
1/100		2,52	4,34	4,68	4,73	4,76	4,84	4,90

Les pertes de poids ne sont que légèrement inférieures à celles du témoin, tout en présentant une diminution croissante avec la concentration.

Sur la vitesse de la fermentation.

Malgré l'imperfection des mesures relatives à la fermentation alcoolique, il a paru utile de voir jusqu'à quel point elles pourraient être représentées en fonction du temps. Nous considérerons l'une des opérations témoin faite comparativement avec celle qui fut exécutée en présence de platinocyanure et qui figure au début du chapitre II.

Une première méthode d'approximation de la marche de la fermentation a consisté à partir des valeurs trouvées après une journée environ,

c'est-à-dire au moment où le gaz carbonique doit être considéré comme ayant saturé la culture et chassé l'air du récipient.

Dans un premier stade d'évaluation, on peut chercher à se rendre compte du rapport de destruction du glucose par heure, en supposant que cette destruction porte sur la moyenne des quantités de glucose existant au début et à la fin de la période considérée. On a supposé que les pertes de poids étaient proportionnelles au glucose détruit et on a raisonné de la façon suivante.

L'expérience témoin de la page 895 du début de ce chapitre permet de dresser un tableau faisant état des résultats obtenus après les 26 premières heures. A ce stade, la perte ayant été de 1,79 g alors qu'à la fin (après 456 heures) elle est de 9,80 g, on compte qu'il y a 8,01 g de pertes ultérieures possibles ; après les 26 heures en question, les nombres de la ligne 1 représentent les pertes constatées entre les intervalles de temps de la ligne 0. La ligne 2 indique la matière disponible aux différentes époques en retranchant de 8,01 la somme des pertes de la ligne 1. La ligne 3 indique la moyenne des quantités disponibles entre les intervalles de temps de la ligne 0. La ligne 4 indique la perte, par heure et par gramme, de substance disponible en divisant cette perte par la quantité moyenne multipliée par le temps qui a séparé les mesures de pertes de poids.

Durée au-delà de 26 heures	0 h	19	50	118	144	166	190	214
1 Pertes en grammes		1,68	2,20	2,54	0,58	0,36	0,17	0,11
2 Disponible.	8,01	6,33	4,13	1,59	1,01	0,65	0,48	0,37
3 Moyenne		7,17	5,23	2,86	1,30	0,83	0,56	0,43
4 Perte par heure $\times 10$		123	135	130	185	188	126	106

Par exemple, pour l'intervalle de 50 à 118 heures, soit 68 heures, on aurait une perte de 2,54 g, soit par gramme de matière moyenne disponible et par heure une perte de $2,54 : (2,86 \times 68) = 0,0130$ (130.10^4 h), ou encore 1,30 p. 100.

Au lieu de ce raisonnement un peu élémentaire, on peut supposer, en usant du calcul différentiel, que, dans une première approximation, la destruction du glucose est proportionnelle à la quantité restante. En appelant x cette quantité restante au temps t et $p_0 = 8,01$ g la dose initiale à détruire, comptée ici après les 26 premières heures, on peut établir le tableau suivant :

Durée au-delà de 26 heures.	19	50	118	144	166	190	214
x , reste à détruire	6,33	4,13	1,59	1,01	0,65	0,48	0,37
$(\text{Log. } n) \times 10^4$	124	132	137	144	151	148	143

Les calculs ont été faits d'après l'expression (avec log décimaux) :

$$K = \frac{2,3 (\log p_0 - \log x)}{t}$$

On voit que les débuts, jusqu'à 144 heures (ou après 118 heures, à partir des 26 heures de mise en train), donnent des nombres presque identiques dans les deux modes de calcul. Dans le calcul arithmétique, il y a une esquisse d'augmentation de vitesse qu'on retrouve moins accentuée dans le calcul différentiel, pour la raison évidente que, dans ce dernier cas, les changements portent sur l'ensemble depuis l'origine, tandis que dans le premier cas, on procède par tranches.

Il semble cependant en résulter que la vitesse augmente, ce que l'on pourrait interpréter comme le résultat d'une prolifération de la levure et, partant, d'une activité totale amplifiée.

CONCLUSIONS

Si l'on rassemble les expériences précédentes on peut en déduire les conclusions suivantes, en ce qui concerne l'*Aspergillus niger* :

Combinaisons d'iridium. — Le complexe $\text{IrCl}_6\text{Na}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à iridium quadrivalent a une réaction inhibitrice insignifiante à $1/1\,000$, se traduisant tout au plus par un retard d'un ou deux jours dans l'apparition des spores noires ; ce retard s'accroît avec la concentration à $1/500$ qui empêche la sporulation ; à $1/100$, il y a inhibition nette. Tandis qu'avec un chloroiridate cette même concentration est inoffensive. Avec un dérivé sulfaté, complexe à Ir trivalent et quadrivalent, des préparations à $1/500$ furent normales, mais avec l'alun d'Ir et de Cs où ce métal est moins dissimulé, une culture à $1/500$ était déjà incomplète et à $1/200$ l'inhibition était totale. Si l'on s'adresse à des complexes plus parfaits comme l'iridium dipyridino-tétrachlorure de potassium, l'iridium dichloro-dioxalate tripotassique, l'iridium trioxalate tripotassique, on voit l'innocuité devenir telle qu'on peut faire des cultures avec $1/50$ de ces complexes, sans observer de différence avec le témoin.

On a nettement l'impression que plus la dissimulation du métal est parfaite, moindre est la nocivité, elle peut même être considérée comme nulle avec les derniers complexes cités.

Cette constatation va se renouveler avec les autres métaux.

Combinaisons de rhodium. — Le dérivé trinitrité $\text{Rh}(\text{NO}_2)_3\text{Na}_3$ devient inhibiteur à $1/500$; tandis que le dérivé pentammoniacé :

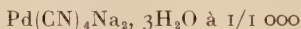


même à 1/200, l'est à peine et que l'hexacyanure $[\text{Rh}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ ne l'est pas du tout même à 1/100; par curiosité on a ajouté à ces expériences une culture en présence d'un rhodium colloïdal qui est utilisé en médecine comme antimicrobien, à une dose bien supérieure à celle de son emploi courant; il n'a exercé aucune action nocive.

Combinaisons de platine. — Les expériences avec les chloroplatinates de Na et de NH_4 occasionnent une inhibition qui se traduit avec 1/8 000 par l'absence de spores, pendant cinq ou six jours, mais si on attend plus longtemps, le métal est précipité et le développement devient normal. Le platinocyanure est bien moins toxique; il ne manifeste son action nocive qu'à 1/500. Si enfin on s'adresse au chlorure de platine tétrapyrindiné $\text{Cl}_2[\text{PtPy}_4]$, 1/200 laisse se développer une culture normale.

Combinaisons de palladium. — Ce métal provoque une inhibition qui a pu être constatée pour le chloropalladite $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$ dès 1/10 000, pour être complète à 1/300 et même 1/900.

Il est réellement plus toxique, puisque le complexe cyané :



nuit déjà au développement; à 1/100, inhibition totale. C'est pourquoi on a ajouté des expériences avec complexes aminés pour les comparer avec ceux du platine. Celui de pyridine $\text{Cl}_2[\text{PdPy}_4]$, $3\text{H}_2\text{O}$ à 1/1 000 ne laisse rien croître, celui d'éthylène diamine $\text{Cl}_2[\text{Pd}(\text{En})_2]$, à ce taux, donne une culture un peu déficiente; à 1/500, il diminue la sporulation et le poids de récolte.

Combinaisons de ruthénium. — La nocivité se manifeste surtout par l'absence de sporulation; avec 1/200 de $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]\text{K}_2$ ou de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$ et 1/10 000 de $[\text{Ru}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, $3\text{H}_2\text{O}$ il y a déjà absence de sporulation, malgré un poids de mycélium presque régulier. A 1/1 000, le dérivé cyané est très inhibiteur, ce qui contraste avec les cyanures à base de platine et de rhodium.

Combinaisons d'osmium. — La toxicité se manifeste surtout pour l'osmiate de potassium générateur possible de OsO_4 ; même à 1/100 000, la récolte médiocre n'est pas sporulée; $\text{OsCl}_6(\text{NH}_4)_2$ donne des cultures normales à 1/1 000, mais la réduction observée ne permet pas de déduction. L'osmiocyanure à 1/1 000 donne encore une culture appréciable, mais à peine sporulée; il est donc bien moins toxique que le ruthénocyanure.

Pour les fermentations alcooliques, on peut dire que le pouvoir inhibiteur est moindre que vis-à-vis d'*Aspergillus niger*.

L'exemple le plus frappant est que les métallocyanures de Rh, Pt, Pd, Ru et Os à 1/100 donnent des fermentations normales ; on a même été jusqu'à 2/100 avec le rhodicyanure. L'iridocyanure n'a pas été essayé étant donnée l'indifférence des complexes d'iridium même les moins dissimulés : les chloroiridite et hexanitrite à 1/100 ne sont pas inhibiteurs.

Pour le rhodium, une fermentation avec 1/100 de l'hexachlorosel de sodium est encore normale, mais on observe une inhibition partielle avec 2/100 ; le dérivé tétrapyridiné a été inhibiteur à 1/100 (1/2 poids d'alcool) ; l'inhibition est plus forte avec l'hexanitrite.

Avec le platine, le dérivé pyridiné $\text{Cl}_2[\text{PtPy}_4]$ s'est montré remarquablement indifférent ; on a pu aller jusqu'à 2/100. Pour le platinocyanure la dose de 1/100 est inoffensive. Des chlorosels, le chloroplatinite de potassium se montre nocif à 1/200 (1/2 poids d'alcool) comme d'ailleurs le chloroplatinate au même titre ; pour ce dernier, 1/1 000 donne une fermentation normale.

En ce qui concerne le palladium (hormis le dérivé cyané) les inhibitions sont, comme pour les cultures d'*Aspergillus niger*, assez marquées ; à 1/500 $[\text{PdCl}_4]\text{Cs}_2$ et $\text{Cl}_2[\text{Pd}(\text{En})_2]$ donnent des fermentations incomplètes, pour 1/1 000 de $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$, l'allure est normale.

Pour le ruthénium, outre le cyanure indifférent à 1/100, il n'a été essayé que le dérivé nitrosopentachloré $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$; à 1/1 000, fermentation normale, mais à 1/100 inhibition presque totale.

Enfin, parmi les dérivés de l'osmium, les fermentations furent normales avec 1/1 000 de $[\text{OsCl}_6](\text{NH}_4)_2$ et 1/500 de OsO_4K_2 ; inhibées partiellement, avec 1/200 de ce dernier. Avec l'osmiocyanure :



on a pu pousser jusqu'à 1/100, sans observer d'inhibition importante.

LIVRES NOUVEAUX

Cahiers de Synthèse organique (*Méthodes et tableaux d'application*), par Jean MATHIEU et André ALLAIS avec la collaboration de J. VALLS et P. POIRIER. Collection publiée sous la direction de Léon VELLUZ. Volume IV. 1 vol. 272 pages (Masson et Cie, édit., Paris, 1958). Prix : Br. : 5 000 fr. ; cart. : 5 500 fr.

Instrument de travail d'un type nouveau, destiné aux chimistes de laboratoire ou de bureau d'études aux prises avec les problèmes que pose la synthèse organique.

Les réactions et méthodes de la chimie organique y sont présentées d'une manière originale. La classification retenue groupe des ensembles de réactions qui sont habituellement séparées bien qu'identiques dans leur principe, dans leur mécanisme ou dans le résultat qu'elles permettent d'atteindre.

L'ensemble des *Cahiers de Synthèse organique* comporte quatre parties principales : Élaboration des structures. Dégradation des structures. Transposition des structures. Cyclisations.

Chacune de ces parties est divisée en plusieurs chapitres homogènes, précédés d'une vue synoptique des schémas réactionnels, puis d'une introduction dégageant les principes généraux de chaque schéma, donnant un aperçu du mécanisme électronique, des méthodes indirectes et des applications possibles. On trouve ainsi, dans « Élaboration des structures », les chapitres suivants : Fixation d'un carbone fonctionnel. Alcoylation. Arylation. Alcoylidénation. Hydroxyalcoylation. Acylation.

Le volume IV, qui paraît, présente les chapitres d'Acylation (en série aliphatique et en série aromatique) ainsi qu'un chapitre sur les Condensations bifonctionnelles.

Au sein de chaque chapitre, les réactions ou méthodes qui en constituent l'objet ont reçu un développement en rapport avec leur importance, sans négliger toutefois les réactions moins connues mais pouvant présenter un intérêt.

Les réactions principales sont accompagnées d'une étude critique rapide des conditions expérimentales, des réactions secondaires, du domaine d'application, de l'influence de la structure et des substitutions. Enfin, à chaque réaction illustrée dans le texte par quelques cas significatifs, correspond un tableau d'exemples offrant un grand nombre de références.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 3

	Pages
Titre de volume.	I
Contribution à l'étude de la séparation des halogénates par les échangeurs d'ions, par Marthe KIKINDAI-CASSEL	5
Contribution à l'étude des monocétones et dicétones alléniques et acétyléniques, par Françoise GAUDEMAR-BARDONE	52
Contribution à l'étude du mécanisme de la réduction condensatrice des cétones et aldéhydes α -éthyléniques par l'amalgame de sodium : oxyde de mésityle-acroléine, par Robert NAHUM.	108
Spectres infra-rouges et structure des désoxyribonucléoprotéines et de leurs constituants, par Christiane DE LOZÉ	145
Condensation du chloral, du chloracétal et de l'aminocétal sur les noyaux naphthaléniques, par Colette BROQUET-BORGEL	204
Contribution à l'étude des arsénites alcalino-terreux, par Jeannine MASSON	253
Contribution à l'étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite, par Gérard MONTEL	313
Les chlorures et bromures basiques de magnésium, par Yolande BIANCO.	370
Chlorométhylation du diméthoxy-3-3' biphenyle et du tétra-méthoxy-3-4-3'-4' biphenyle, par Elisabeth MATARASSO-TCHIROUKHINE	405
Synthèse d'éthoxy-4 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines. Etude de leur dégradation, par Nicole VINOT.	461
Préparation et étude de la réaction de polycondensation d'un amino-acide hydroxylé : l'amino-11 hydroxy 10 undécanoïque, par M. DESPAS.	496
Préparation et propriétés des polyamides sulfurés, par Jean KHALADJI	555

Contribution à l'étude chimique des dithiocarbamates de β -cyano-éthyle et leurs dérivés, par Jacqueline SEYDEN-PENNE	599
Contribution à l'étude des amines primaires acétyléniques, par Andrée MARSZAK-FLEURY.	656
Étude de l'autodiffusion des ions dans les halogénures alcalins, par Jean-François LAURENT.	712
Contribution à l'identification des colorants par chromatographie sur papier. Différentes applications, par Zeev MOLOSTER.	771
Contribution à l'étude des arsénates de potassium, par Cyrille Duc-MAUGÉ.	815
Comportement d' <i>Aspergillus niger</i> et du ferment alcoolique en présence des composés des métaux de la famille du platine, par Fernande LARÈZE.	873
Livres nouveaux.	143, 311 905

[illegible]

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 303 253 239

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4

